Zur Analyse des Honigs mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmungsmöglichkeiten der Honigfarbstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Anton Brand
aus Beilngries.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1940.

Buchdruckerei M. Krahl, Erlangen-Bruck
1941

1941 №116

Dekan: Professor Dr. rer. nat. Julius Schwemmle
Referent: Professor Dr. phil. Richard Dietzel

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalts-Uebersicht.

Seite

A. Einleitung 1
B. Theoretischer Teil 2
I. Die Honigfarbe als sinnfälliges Merkmal 2
II. Das Wesen und die chemische Natur der Honigfarbe . 8
III. Allgemeine Vorbemerkungen über die angewandten Untersuchungsmethoden 14
1. Die Photometrie 14
2. Die Chromatographie 17
3. Die Spektrographie 20
C. Praktischer Teil 22
I. Ergänzende Voruntersuchungen der Honige . . . 22
II. Die photometrische Bestimmungsmethode in der Honiganalyse 26
III. Chromatographische Untersuchungsmethoden in der Honiganalyse 37
IV. Spektrographische Untersuchungen in der Honiganalyse . 42
D. Zusammenfassung und Schlußfolgerung . . . 51
F. Tabellen . . . . . I—XXIV

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für pharmazeutische und angewandte Chemie der Universität Erlangen, das unter Leitung von Herrn Professor Dr. Richard Dietzel steht, in der Zeit vom Wintersemester 1938/39 bis Sommertrimester 1940 ausgeführt.

Die Anregung hierzu erhielt ich von den Herren Prof. Dr. Richard Dietzel und Assistent Dr. E. Vogel. Herr Dr. Vogel leitete die Arbeit und stand mir bei ihrer Ausführung mit seinem Rate jederzeit in liebenswürdiger Weise zur Seite.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Prof. Dr. R. Dietzel für das Wohlwollen und Interesse, das sie meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle herzlichen Dank auszusprechen.

A. Einleitung.

Die vorliegende Dissertation wurde im Zuge von Forschungsarbeiten des Instituts für Angewandte Chemie Erlangen angefertigt. Sie baut auf Untersuchungsergebnissen von F. Schäff: „Studien an Blatthonigen mit besonderer Berücksichtigung ihres Gehaltes an Melecitose", Dissertation Erlangen 1938, auf. Weitere Arbeiten auf dem Gebiete der Honigforschung, deren Weiterführung durch die derzeitigen Kriegsverhältnisse unterbrochen werden mußte, werden in absehbarer Zeit veröffentlicht werden.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die Anwendungsmöglichkeit und Brauchbarkeit einzelner moderner, auf den verschiedensten Gebieten der Lebensmitteluntersuchung bereits angewandten und erprobten Methoden für die Honiganalyse nutzbar zu machen.

F. Schäff hat in seiner obengenannten Arbeit im einzelnen genaue Vorschriften zu den allgemein üblichen Methoden der Honiganalyse ausgearbeitet und einen Teil der auch in dieser Arbeit herangezogenen Blatthonige untersucht. Diese Ergebnisse wurden in vorliegender Arbeit mit verwertet. Ergänzend wurden nach den Bestimmungsvorschriften von F. Schäff vom Verfasser noch eine Anzahl Blütenhonige und Zuckerfütterungshonige untersucht, um eine allgemeine Uebersicht über die chemische Natur der zur Untersuchung gelangten Honige zu geben. Wenn diese ergänzenden Bestimmungen des Kohlehydratgehaltes, des Extraktgehaltes usw. der Honige nur sehr kurz beschrieben sind, so bezweckte der Verfasser damit die Umgehung einer Wiederholung der Schäff'schen Ausführungen.

Der Hauptinhalt der Arbeit ist, wie schon erwähnt die Erprobung der Verwendbarkeit einzelner moderner physikalisch-chemischer Methoden in der Honiganalyse, die insbesondere geeignet sind, Aufschluß über die verschiedenartigen Farbstoffe des Honigs zu geben. Besonders eingehend wurde die Colorimetrie behandelt, da sie einerseits die Bestimmung der Farbintensität der Honige, andererseits auch vereinfachte Arbeitsgänge zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes ermöglicht. Des weiteren fanden die Chromatographie und Spektrographie besondere Berücksichtigung. Gerade die erstere gestattet elegante und einfache Methoden zum Nachweis der in dem Honig enthaltenen Blatt- und Blütenfarbstoffe.

Zur Untersuchung gelangten die in der Tabelle I auf Blatt I (Anhang) aufgeführten Honige. Diese Zusammenstellung gibt fernerhin Aufschluß über die Quellen, die Trachtzeit, die Farbe und die sonstigen äußerlich wahrnehmbaren Eigenschaften der Honige. Es handelt sich bei den untersuchten Honigen Nr. 1640, 1768, 1820, 1828, 1834 und 1856 um Blütenhonige, zum größten Teil um Rotklee-Honige; bei dem Honig Nr. 1900 um einen Zuckerfütterungshonig; beim Honig Nr. 4158 (1911) um einen Mischhonig; bei den Honigen Nr. 1587, 1588, 1598, 1603, 1612, 1613 und 1907 um Blatthonige. Von den Blatthonigen waren die Honige Nr. 1588, 1598, 1612 und 1613 Blatthonige in Waben, während alle übrigen Honige in geschleudertem Zustande vorlagen.

B. Theoretischer Teil.

I. Die Honigfarbe als sinnfälliges Merkmal.

1. Allgemeines über die Farbe des Honigs.

Die Farbe ist das sinnfälligste Merkmal des Honigs. Die Farbe eines sonst vollkommen definierten chemischen Stoffes ist aber nach Weigert[1]) keine charakteristische

1) Weigert, F.: Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927, S. 267, Akad. Verlagsgesellschaft.

Eigenschaft, denn je nach der Beleuchtung und der Stellung eines farbigen Gegenstandes kann eine Farbe ganz verschieden sein. In der Literatur wurde jedoch die Farbe des Honigs als derart wichtig anerkannt, daß jede Analyse auf sie hinweist. Dies geschah lange Zeit nur durch Angaben, wie z. B. wasserhell, dunkelgelb, usw. Es ist bekannt, daß die Farben der Honige, welche von einer Pflanzenart herrühren, nahezu gleich sind. Die Farbe der Honige wechselt von wasserhell durch sämtliche Töne des Gelb bis zu einem Dunkelbraun, welches schon den Eindruck von Schwarz machen kann. Außer diesen Farben finden wir aber auch verschiedene rote und grüne Farbtöne. Nach Fiehe[2]) sind Rapshonige weiß bis gelb, Kleehonige hellgelb bis tiefgelb, Hederichhonige schmutziggelb bis hellbraun, Akazienhonige weiß bis hellgelb, Lindenblütenhonige gelb bis dunkelgelb mit grünlichem Schimmer, Wiesenblütenhonige dunkler als die vorgenannten bis tiefgelb, Obstblütenhonige hellgelb bis gelbbräunlich, Blütenhonige gemischter Tracht im allgemeinen dunkler als die vorhergehend genannten, schmutzig-tiefgelb, Heidehonige rotbraun. Die Farben der Blütenhonige schwanken nach Fiehe zwischen weiß, weißgelb und rotbraun. Im allgemeinen kann gesagt werden, daß reine Blütenhonige meist heller sind als Honigtauhonige und Gemische von beiden. Eine Ausnahme machen unter den Blütenhonigen Buchweizen-, Heide-, und Fenchelhonig, unter den Honigtauhonigen Lärchen- und vor allem Latschenhonig. Tatsache ist auch, daß der Honig mit zunehmender Höhenlage heller wird; des weiteren steht fest, daß die Frühjahrs- und Frühsommerhonige merklich lichter sind als die Spätsommer- und Herbsthonige. Das ist zum Teil in der Besonderheit der Pflanzen, zum Teil darin begründet, daß im Frühjahre und im Frühsommer Honigtaubeimischungen fast ganz ausscheiden[3]). Ferner

2) Fiehe, J.: Beitrag zur Kenntnis deutscher Honige. ZUN. **52**, S. 244 (1926).

3) Schäff, F.: Studien an Blatthonigen mit besonderer Berücksfigung ihres Gehaltes an Melecitose, S. 2 Diss. Erlangen.

erscheint der Honig im frischen, flüssigen Zustande in einigermaßen stärkerer Schicht immer dunkler, wie in kristallisierten. Beimischungen von Honigtau geben dem Honig stets eine dunklere Farbe, und sind meistens im auffallenden Lichte durch einen grünlichen Schiller gekennzeichnet.

Daß auch die verschiedene Verarbeitung des Honigs durch die Biene selbst seine Farbe beeinflußt, wird dadurch bewiesen, daß z. B. heimische Bienen unter gegebenen Bedingungen einen goldigen, grünlichschillernden Sommerhonig bereiten, während kaukasische Völker ihre Waben mit einem farblosen, wasserhellen Honig füllen, obgleich ihnen keine andere Erntemöglichkeit als den heimischen Bienen zusteht[4]). Das Alter der Waben ist ebenfalls nicht gleichgültig für die Entstehung der Honigfarbe; denn ein Honig, welcher längere Zeit in den älteren Waben aufgespeichert war, ist immer dunkler als derjenige, welcher aus Jungfernwaben gewonnen wird. Die Behandlung des Honigs ist ebenfalls nicht ohne Einfluß auf die Honigfarbe. Tropf- und Schleuderhonige sind immer lichter als Preß-[5]), Seim- oder Stampfhonige[5]). Letztere enthalten viele Pflanzenteilchen, Pollen, Bienen- und Wachspartikelchen.

Was für die inländischen Honige gilt, trifft auch für die ausländischen, europäischer wie überseeischer Herkunft, zu. Auch ihre Färbungen sind verschieden, in Ungarn gewinnt man neben dem eigenartig grünlichbraunen Götterbaumhonig (Ailanthus glandulosa) große Mengen sehr lichter Honige von Wusperkraut oder Ziest (Stachys recta), das als Unkraut nach der Getreideernte erscheint, und Akazienhonig (Robinia pseudacacia). Italien und Spanien erzeugen neben anderen Sorten den hell- bis dunkelgelben Orangenhonig. Die Farben grie-

4) Zander, E. und Koch, A.: Der Honig, Stuttgart 1927. Verlag von Eugen Ulmer, S. 12.

5) Schäff, F.: a.a.O., S. 15.

chischer Honige gibt Emmanuel[6]) als hellwachsgelb, weingelb, ockergelb, hellbraun, zimtbraun, rötlichbraun, an. Lendrich und Nottbohm[7]) beschrieben den Hawai-Honig als gelblich; Algarobahonig von dort soll nach ihnen reinweiß, also wasserhell sein. Kalifornische Honige sahen sie in hell- bis grünlichgelben und gelbbraunen Tönen, mexikanische in gelbbraunen und dunkelbraungelben. Honige von Jamaika werden als gelb bis gelbbraun, von Haiti als gelbbraun, von St. Domingo als hellgelb bis rotbraun, von Peru als gelblich bis schwarzgelb, von Chile als gelb, gelbbraun, braungelb, schwarzgelb angegeben, australischer Honig als gelb bis braun.

Wenn von der Farbe des Honigs gesprochen wird, so ist darunter immer zu verstehen die Farbe des Honigs in dünnflüssigem, gutdurchsichtigem Zustand. Leichte Trübung, Schleierbildung, besonders aber Kristallisation verursachen eine Zerstreuung des einfallenden Lichtes, wodurch der Honig im auffallenden Lichte lichter aussieht als wenn er im dünnflüssigem Zustande vorliegt.

2. Die Intensität der Honigfarbe und die Qualität des Honigs.

Vielfach haben die Händler die Gewohnheit, durch Mischung verschiedenartig heller und dunkler Honige ihren Kunden stets einen annähernd gleichgefärbten, womöglich recht hellen Honig anzubieten. Gerade in Süddeutschland, wo sehr viel dunkler Honig erzeugt wird, bestehen oft bei dem Verlangen nach hellem Honig Schwierigkeiten, diesen dunklen Honig abzusetzen. Die Vorliebe der Käufer für die helleren Honigsorten findet jedoch keine Stütze in der Beschaffenheit dieser Honige. Die hellen Honige sind durchaus nicht besser, reiner und ernährungspsychologisch wertvoller als die dunkleren. Im Gegenteil die chemische Untersuchung der Honige zeigt, daß die

6) Emmanuel, J.: Ueber Griechenlands Honige und Wachse. Ber. Deutscher Pharm. Ges. **23**, S. 395 (1913).

7) Lendrich und Nottbohm, F.: Beitrag zur Kenntnis ausländischer Honige. ZUN. **22**, S. 633 (1911).

dunkleren Honige in vieler Beziehung gehaltvoller sind als die hellen.

3. Bisherige Methoden der Bestimmung der Farbintensität der Honige.

Verschiedentlich wurden Untersuchungen vorgenommen, in die bunte Farbenmannigfaltigkeit der Honige Ordnung und Uebersicht zu bringen, um Anhaltspunkte für die Beurteilung der Honige zu gewinnen. So hat Armbruster[8]) zur Kennzeichnung heimischer Honige eine aus sieben farbigen Gläsern zusammengestellte Farbenreihe von wesserhell bis goldigbraun zusammengestellt und mit Nummern 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 bezeichnet. Dazwischen kann man abweichende Töne nach ungeraden Zahlen einfügen. Da aber nicht angegeben wird, auf welche Schichtdicke man die Farbenstufen beziehen muß, kann man nicht viel damit anfangen. Es ist von vorneherein klar, daß der gleiche Honig z. B. in 0,5 cm Schichtdicke einen anderen Farbton zeigt als bei 5 cm. Aehnliche Versuche hat man in Amerika gemacht, worüber Becker[9]) berichtet.

Sechrist[10]) beschreibt die Handhabung eines zur Kennzeichnung der Honigfarbe bestimmten Apparates, des sogen. „Colorgrader" (Farbmesser), der den zu untersuchenden Honig in die Farbenreihe: wasserhell, extrahell, hell, extralichtgelb, lichtgelb, gelb, dunkel. einzureihen ermöglicht.

Sehr einfach ist die Methode, welche die British Beekeepers Assosiation[11]) in England benützt. Dieser Verband hat einen eine bestimmte Farbe besitzenden Ho-

8) Armbruster, L.: Imkerische Honigprüfung. Anleitungen für Bienenkunde 1926, Heft 1/2, Verlag K. Wachholz, Neumünster.

9) Becker, Etl. Jahrbuch f. Bienenkunde, 4 S. 177.

10) Sechrist, The Color grading of honey. US. Dep. of Agric. Circ. **364**, Okt. (1925), cit. nach E. Zander und Koch „Der Honig".

11) Report on the Marketing of Honey and Beeswax in England and Wales. — Ministry of Agriculture and Fisheries, London (1931) 30—31). Zit. nach E. Zander und Koch „Der Honig".

nig, welcher in ein Glas von bestimmter Form und Größe gegossen wird. Die so erhaltene Farbe ist als Einheit gewählt worden; der zum Vergleich kommende Honig wird ebenfalls in ein Standardglas gegossen; wenn er ähnlich aussieht, wird er als „licht" bezeichnet. Wenn der Vergleichshonig dunkler ist als die Farbe, welche man empfindet, wenn man zwei Standardhonige in Standardgläsern hintereinanderstellt, wird die Farbe als „mittel" angegeben. Die noch dunkleren Honige werden als „dunkel" bezeichnet. Dieses Verfahren ist sehr einfach, aber auch sehr primitiv, und man kann es nicht als eine Farbmessung ansehen. Eine viel bessere Methode wird in den USA. benutzt. Als Instrument dient der sogen. „Pfund honey — colorgrader". Der Apparat besteht aus einer keilförmigen Küvette und aus einem gelben Prisma. Das Grundprinzip ist im wesentlichen gleich dem des Bjerrum' schen Keilkolorimeters. Hinter dem Keil befindet sich eine 10 bis 14 mm lange Skala. Die Nummer des Honigs gibt die direkt abgelesene Millimeterzahl an.

Dieses Verfahren liefert schon zahlenmäßige Werte. Da aber die Honigfarbe eine zusammengesetzte Farbe ist und verschiedene Komponenten dieselbe Farbe verursachen können, mußte das Bestreben darauf hinausgehen, statt des subjektiven Eindrucks möglichst objektive Werte zu gewinnen, welche die Honigfarbe vollkommen charakterisieren. In dieser Richtung arbeiteten Koczkas und Stitz[12]), indem sie die Lichtabsorption der Honiglösungen bei verschiedenen Wellenlängen bestimmten[13]).

Mit der Lichtabsorption des Honigs befaßten sich

---

12) Koczkas und Stitz: Neuere Methoden zur Bestimmung der Honigfarbe, ZUN. **64**, S. 255 (1932).

13) Die Farbe einer Lösung entsteht dadurch, daß die Lösung aus dem durchfallenden nicht monochramatischen Licht bei verschiedenen Wellenlängen mehr oder weniger absorbiert. Dies geschieht auch bei der Betrachtung im auffallenden Licht, wo das in das Auge fallende Licht aus mehr oder weniger tief liegenden Schichten reflektiert oder zerstreut wird.

ferner C. A. Browne und W. Kutzner[14]). Ihre Bestimmungen geschahen aber nur bei drei Wellenlängen, und darum ist die Genauigkeit nicht befriedigend. Koczkas und Stitz unternahmen in erster Linie Messungen mit dem König-Mertens-Grünbaum'schen Spektrophotometer. Um die Messungen exakter zu gestalten, wurde die Absorption an 7 Stellen des Spektrums bestimmt und zwar bei 720 mμ, 605 mμ, 545 mμ, 510 mμ, 500 mμ, 478 mμ. Weiterhin bestimmten Koczkas und Stitz die Honigfarben auch mit dem Pulfrich'schen Stufenphotometer[15]), welches sich in der Textil- und Margarineindustrie, ferner in der klinischen Praxis sehr bewährt hat. Diese Methode der Farbmessung ist einfach und sehr genau und wurde deshalb auch in der vorliegenden Untersuchung angewandt.

II. Das Wesen und die chemische Natur der Honigfarbe.

Bisherige Forschungsergebnisse.

Ueber die Natur und die chemische Zusammensetzung der Honigfarbstoffe liegen bis heute noch keine abschließenden Ergebnisse vor. In der Literatur sind die Angaben hierüber sehr spärlich.

Die Art der Entstehung des Honigs ließ den Schluß ziehen, daß die Farbe des Honigs zurückzuführen sei auf seinen Gehalt an Blatt- und Blütenfarbstoffen. In dieser Richtung bewegen sich tatsächlich die anfänglichen diesbezüglichen Forschungsarbeiten.

a) Die Blatt- und Blütenfarbstoffe im Honig.

H. Ley[16]) stellt als Ergebnis seiner Untersuchungen fest, daß der zitronengelbe Farbstoff vom Raps-, Linden-,

14) Browne und Kutzner W., Zur Physik der Honigfarben. Arch. f. Bienenkunde, **9**, S. 185 (1928).

15) Heilmeyer, L.: Farbmessungen an gefärbten Körperflüssigkeiten mit dem Pulfrichschen Stufenphotometer. Abderhaldens Biologische Arbeitsmethoden. Abt. II/Teil 2/II, 1926, S. 2337.

16) Ley, H.: Ueber Honige von zitronengelber Farbe. ZUN. **4**, S. 128 (1901).

Klee- und anderen Honigen in warmen Alkohol löslich und auf tierische Wolle übertragbar ist. Beim Behandeln mit Salzsäure in der Wärme wird er karmoisinrot. Ammoniak verändert ihn nicht. Er wird als dem Carotin ähnlich erachtet. Ley spricht auch von einem grünlichen Farbton, der sich besonders bei den Schleuderhonigen, vom hellen Lindenhonig durch alle Farbnuancen bis zum schwarzen Blatthonig in Form eines fluoreszierenden Schimmers bemerkbar macht und allen Naturhonigen eigen ist, ohne allerdings auf die chemische Natur dieses Farbstoffes näher einzugehen. (Wahrscheinlich handelt es sich hier um Chlorophylderivate). — H. A. Schuette und P. A. Bott[17]) gelang es, mit Petroläther in Gegenwart von Alkohol und Gips dem Honig einen Farbstoff zu entziehen, der im Petroläther gelöst, gelborange und in Schwefelkohlenstoff intensiv orangerot gefärbt war. Die Farbe dieser Lösungen glich derjenigen, die bei der Gewinnung des Carotins aus den Karotten entsteht. Der gewonnene Farbstoff konnte als Carotin charakterisiert werden durch seine Indifferenz gegenüber Alkalien und gegenüber des in Schwefelkohlestoff fein verteilten Calcium-Carbonat, durch die grüne Färbung mit Eisenchlorid und durch sein Absorptionsspektrum in Schwefelkohlenstofflösung. Demgegenüber behaupten Th. v. Fellenberg und W. Rusiecki[18]), daß die Honigcarotinoide mit dem Carotin nicht identisch sind. Fellenberg und Rusiecki gewannen die Honigcarotinoide durch Behandlung der Tanninfällungen aus Honiglösungen mit Alkohol und Petroläther.

Wurden die Carotinoide als Farbstoffbestandteile des Honigs eingehend erforscht, so blieben die Untersuchungen über andere Blatt- und Blütenfarbstoffe im Honig

---

17) H. A. Schuette und P. A. Bott: Carotin, ein Farbstoff des Honigs, Journal American, Chem. Soc. **50**, 1989—2000 (1928).

18) Fellenberg, Th. v. und Rusiecki, W.: Bestimmung der Trübung und der Farbe des Honigs. Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. Hygiene **29**, 313—35 (1938) Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.

sehr spärlich. Sehr interessant sind in dieser Hinsicht Mitteilungen von E. F. Phillips[19]), welche die Untersuchungsergebnisse eines unbekannten amerikanischen Chemikers veröffentlicht enthalten, der durch Ultrafiltration 5 Honigfarbstoffe feststellte und zwar a) ein Chlorophyllderivat, b) Carotin, c) Xantophyll, d) einen dunkelgelben Farbstoff von unbekannter Zusammensetzung, e) einen dunkelgrünen Farbstoff von unbekannter Zusammensetzung. Im Laufe der eigenen Untersuchungen konnten auch tatsächlich Anhaltspunkte dafür gefunden werden, das Chlorophyllderivate, Carotinoide und Xantophyll in den Honigen zugegen sind. (S. u.).

b) Die Mineralbestandteile des Honigs und ihr Zusammenhang mit der Honigfärbung.

Die Mineralbestandteile des Honigs wurden von zahlreichen Autoren in eingehender Weise bestimmt. Einzelne Arbeiten auf diesem Gebiete bringen nähere Ausführungen über die Möglichkeit eines ursächlichen Zusammenhanges des Mineralstoffgehaltes des Honigs mit der Honigfarbe, bzw. sind darauf abgestellt, die Berechtigung der Annahme dieses kausalen Zusammenhanges zu erweisen, so vor allem H. A. Schuette und K. Remy[20]). Nach ihnen scheint der Gehalt an Kupfer und Mangan in einer gewissen Korrespondenz mit der Färbung des Honigs zu stehen, doch konnten genannte Verfasser ein sicheres Urteil nicht abgeben. Jedenfalls steht nach Schuette und Remy fest, daß dunkelgefärbte Honige einen höheren Aschegehalt aufweisen als hellere Honige. Diese Tatsache wird auch durch die eigenen Untersuchungen bestätigt. Die Behauptung, daß die Honigfärbung in direktem Zu-

19) Phillips, E. F.: Sources of Honey colors. Gleanings in Bee-Culture, **57**, S. 362 (1929). Vgl. Referat im Chem. Zentralblatt 1935, I b S. 3017.

20) Schuette, H. A. und Remy, K.: Die Farbe des Honigs und ihr möglicher Zusammenhang mit dem Mineralstoffgehalt. Journ. Amerc. Chem. Soc. **54** S. 2909—2913 (1932).

sammenhang mit dem Mineralstoffgehalt steht, dürfte hiernach nicht berechtigt sein. Möglicherweise jedoch sind einige Mineralstoffe, wie Kupfer und Mangan geeignet, durch katalytische Wirkung die Honigfärbung zu beeinflussen, (Begünstigung der Melanoidinbildung).

c) Melanoidine als Hauptfarbstoffe des Honigs.

Seit es R. E. Lothrop, S. J. Gertler und Paine[21]) in gemeinsamer Arbeit gelungen war, in den Kolloidbestandteilen des Honigs aminosäureartige Stoffe festzustellen und auch einen quantitativen Nachweis derselben zu erbringen, lag die Vermutung nahe, daß diese aminosäureartigen Stoffe in Verbindung mit den Kohlehydraten des Honigs melanoidinartige Stoffe bilden müßten, die die Ursache der gelben bzw. braunen Honigfarbe darstellen.

Unter Melanoidinen versteht man nach Maillard[22]) die aus Zuckern und Aminosäure sich bildenden braunen kolloiden Farbstoffe. Sie spielen eine Rolle in großtechnisch durchgeführten Prozessen, wie in der Zuckerindustrie, in der Bäckerei, und besonders in der Brauerei, wo ihre Bedeutung eingehend von Lindner[23]), Ruckdäschel[24]) und Enders und Löther[25]) untersucht wurde. Auf ältere Arbeiten ist bei Ruckdäschel verwiesen. Kennzeichnend für diese Reaktion ist die schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur je nach Wahl der Komponenten mehr oder weniger rasch verlaufende Bildung eines braunen

21) Lothrop und Gertler, S. J.: Determination of Amino-Acids and Related Compounts in Honey, Ind. Engin. Chem. Snal. Edit. **5**, S. 103/105 (1933). Vgl. auch Lothrop und Paine, Industr. Eng. Chem. **23** S. 322 (1931).

22) Maillard, L. G., C. R. hebd. Seances Acad. Sci. **154** S. 66 (1912), **155** S. 1554 (1912); **156** S. 1159 (1913); Arm, Chim. **9**, 5 S. 258; **9**, 7 S. 11. Vgl. Ref. im Chem. Zentralblatt 1912/I, S. 717.

23) Lindner, Z. ges. Brauereiwesen, **35**, S. 544, 553 (1912); Wschr. Brauerei, 30, S. 51 (1913).

24) Ruckdäschel, W. S., Diss. Techn. Hochschule München 1914.

25) Enders, C. und Löther, A.: Wschr. Brauerei 1936 S. 305.

bis braunschwarzen Farbstoffes unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure und Ausbildung eines brotartigen Geruches. In der Folgezeit wurden diese interessanten Farbstoffe von verschiedenen Autoren, so Roxas[26]), Grünhut und Weber[27]), Ambler[28]), Enders und Löther[29]) und Enders und Fries[30]) näher untersucht. Während die charakteristische Braunfärbung nach Maillard als Produkt einer spezifischen Reaktion zwischen Zuckern und Aminosäuren angesehen wurde, ergibt sich aus den Arbeiten von Enders und Löther[29]), daß es sich um die Wirkung zweier spezifischer Gruppen, der Carbonyl-Gruppe einerseits und der Aminogruppe andererseits handelt. Maillard hat auf Grund der Aehnlichkeit der Melanoidine und der Huminsäuren in der Farbe der kolloiden Struktur, den Löslichkeitsverhältnissen und der Fähigkeit beider Stoffe, bei höherer Temperatur zu inkohlen, als erster die Ansicht vertreten, daß beide Stoffe identisch sind, d. h., daß die Huminsäuren der Natur auf dem Wege der Melanoidinreaktion entstanden sind. Durch neuere exakte Untersuchungen von Enders[31]) und Mitarbeitern wurde diese Theorie noch weiter erhärtet.

Die Melanoidine zeigen die Eigenschaften typischer Säuren: sie bilden mit Erdalkalien und Schwermetallen unlösliche Salze und setzen aus Carbonaten Kohlensäure in Freiheit. Die Wasserstoffionenkonzentration einer wässerigen Standardmelanoidinlösung wurde zu 3,21 ermittelt (Ueber die Darstellung des Standardmelanoidins siehe unten S. 47). Die Acidität steht mit dem Befund Maillards in Einklang, da der bei der Melanoidinbildung aus

---

26) Roxas, M. S.: Journ. Biol. Chemistry, **27**, S. 71 (1916).

27) Grünhut. L. und Weber, J.: Biochemische Zschr. **192**, S. 109 (1921).

28) Ambler, J. A. Indust. Eng. Chem. **21**, S. 47 (1929).

29) Enders, C. und Löther, A. in H. Lüers Tageszeitung Brauerei **43**, S. 704 (1936) (Zum Teil veröffentlicht).

30) Enders und Fries G.: Kolloid Zeitschr. **76** S. 289 (1936).

31) Enders, C. und Theis, K.: Brennstoffchemie, **39** S. 360 (1938).

Zucker und Aminosäure theoretisch mögliche, durch Dekarboxylierung erreichbare Wert der CO_2-Entwicklung nur etwa zur Hälfte erreicht wird, also höchstwahrscheinlich noch saure Carboxylgruppen in Melanoidinmolekül vorhanden sind. Die Unlöslichkeit im Wasser wird erst durch die Dehydratisierung erreicht.

Nach C. Enders und K. Theis[31]) ist einem aus Glykokol und Glykose unter bestimmten Versuchsbedingungen dargestellten Standardmelanoidin (siehe unten S. 47) entsprechend den Ergebnissen der Elementaranalyse folgende Bruttoformel zugrundezulegen: $C_{67}H_{76}O_{32}N_5$ (mittleres Molekulargewicht 1462).

Daß Blatthonige einen höheren Gesamtstickstoffgehalt besitzen als die Blütenhonige, bezw. daß dunklerfarbige Honige stickstoffreicher sind als hellfarbige, wurde schon von vielen älteren Autoren festgestellt[32]), ohne daß diese Autoren aus dieser Tatsache den Schluß eines ursächlichen Zusammenhanges zwischen Honigfarbe und Stickstoffgehalt zogen. Bei der Betrachtung der chemischen Untersuchungstabellen einer Anzahl jüngerer und älterer Honigforscher wurde immer wieder die Annahme bestätigt, daß die Farbe des Honigs mit dem Stickstoffgehalt des Honigs in Zusammenhang steht. Die eigenen Untersuchungsergebnisse (siehe Tabelle S. II, III, IV) bestärkten die Richtigkeit dieser Annahme. In Anlehnung an Arbeiten von Lothrop und Gertler[21]) über den Aminosäuregehalt von Honigen wurde der Aminosäuregehalt einer Reihe von zur Verfügung stehenden Honigen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß tatsächlich dunklere Honige, insbesondere Honigtauhonige, einen höheren Aminosäurenstickstoffgehalt aufweisen als hellere Blütenhonige, wodurch die Annahme bestätigt wird, daß die Honigfarbe letzten Endes zurück-

32) Vgl. hierzu Fiehe und Stegmüller: Beitrag zur Kenntnis ausländischer Honige, ZUN. **31**, S. 363 (1916) und **44**, S. 78 (1915). Vgl. hierzu auch Zander, E. und Koch, A.: „Der Honig" S. 51. Verlag von Eugen Ulmer, Stuttgart, (1927).

geführt werden kann auf ihren Gehalt an Melanoidinen oder melanoidinähnlichen Stoffen (siehe Tabelle S. V). Nähere Ausführungen hierüber werden gebracht.

Ein direkter Nachweis der Melanoidine mit den von Enders und Theis[33]) angeführten Farbreaktionen mit Paulyschem Imidazolreagens, Folinschen Phenolreagens und Tillmans'schen Reagens ist wegen der störenden Wirkung der Honigzucker- und anderer Honigbestandteile (Vitamin C) nicht möglich.

III. Allgemeine Vorbemerkungen über die angewandten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden.

1. Die Photometrie (Theoretische Grundlagen und Arbeitsweise).

a) Die Anwendung der Photometrie zur Farbmessung an Flüssigkeiten.

Die Farbe einer Lösung oder eines gefärbten lichtdurchlässigen Körpers kommt dadurch zustande, daß das Licht verschiedener Wellenlängen verschieden stark absorbiert wird. Man kennzeichnet die Farbe eines licht durchlässigen, gefärbten Stoffes daher am zweckmäßigsten durch die Angabe der Durchlässigkeit für Licht verschiedener Wellenlänge oder verschiedener Wellenlängenbereiche. Im Gegensatz zu den bisher zuweilen benutzten Verfahren, bei denen nur ein Vergleich mit willkürlich hergestellten Standardlösungen oder Farbgläsern vorgenommen wurde, wird mit dem Pulfrich-Photometer, welches für die anschließend beschriebenen Arbeiten Verwendung fand, die Farbe einer Lösung gekennzeichnet durch die gemessenen Durchlässigkeitswerte. Man kann diese zu einer Kurve zusammenfassen, die die Absorptionseigenschaften der Lösung übersichtlich darstellt.

b) Die Anwendung der Photometrie zur colorimetrischen Analyse.

Bei kolorimetrisch-analytischen Bestimmungen interessiert die Art und Intensität einer Färbung selbst nicht,

33) Enders, C. und Theis, K.: Die Melanoidine und ihre Beziehung zu d. Huminsäuren; Brennstoffchemie, Bd. 19, S. 360 (1938).

sondern ausschließlich die Konzentration der die Färbung verursachenden Substanz. Für derartige kolorimetrische Gehaltsbestimmungen verwendete man früher vorzugsweise Vergleichslösungen bekannten Gehaltes, deren Farbtiefe mit der Probelösung verglichen wurde, oder ein Eintauchkolorimeter mit nur einer Vergleichslösung. Abgesehen von dem Zeitaufwand, den ihre Herstellung erfordert, sind die Vergleichslösungen oft auch wenig haltbar oder zeigen Farbtondifferenzen gegenüber der Probelösung.

Zur kolorimetrischen Gehaltsbestimmung mit dem Pulfrich-Photometer mißt man in einer geeignet gewählten Schichtdicke die Lichtabsorption der Probelösung für ein bestimmtes Spektralgebiet und ermittelt aus dieser Maßzahl, besser gesagt aus dem sich aus ihr errechneten Extinktionskoeffizienten durch Multiplikation mit dem Eichfaktor die Konzentration.

Dieses einfache Verfahren beruht auf der Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes. Man hat dieses Verfahren auch als „absolut kolorimetrisches Verfahren" bezeichnet, da es sich auf physikalisch exakt definierte Maßzahlen, wie die Extinktion oder die Durchlässigkeit, gründet[33a]).

Zur Ermittlung der Konzentration gibt es zwei Möglichkeiten: 1. die Rechnung und 2. die Aufstellung von Eichkurven bzw. der hieraus abgeleiteten Tabellen.

Zur Ermittlung der Konzentration durch Rechnung benutzt man den aus dem an der Meßtrommel des Pulfrich Photometers[34]) unmittelbar abgelesenen Durchlässigkeitswert errechneten Extinktionswert. Bei Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes (s. S. 20) verhalten sich die

---

33a) Vgl. Thiel, A.: Absolutkolorimetrie, Berlin 1939.

34) Eine genaue Beschreibung des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Pulfrich-Photometers und seiner Handhabung findet sich bei Fritz Löwe: Optische Messungen des Chemikers und Mediziners, (Dresden und Leipzig 1933, Verlag von Theodor Steinkopff) S. 119—125 und bei C. Urbach, Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen in der medizinischen Chemie (Wien-Leipzig 1932), ferner bei C. Urbach, „Stufenphotometrische Trinkwasser-Analyse" (Wien und Leipzig, 1937).

Konzentrationen zweiter Lösungen wie ihre Extinktionskoeffizienten. Man braucht also nur einmal für eine Lösung bekannter Konzentration c_1 ihre Extinktion für ein geeignetes Filter zu ermitteln. Division durch die Schichtdicke, in der die Lösung untersucht wurde, ergibt den Extinktionskoeffizienten k_1. Bei allen späteren Untersuchungen kann dann die Konzentration c_2 einer unbekannten Lösung, bei der der Extinktionskoeffizient k_2 gefunden wurde, berechnet werden aus der Formel

$$c_2 = \frac{c_1}{k_1} \cdot k_2$$

Zur Aufstellung der Eichkurve müssen Messungen an einer Reihe von Lösungen mit abgestuften bekannten Konzentrationen vorgenommen werden. Die Meßresultate werden dann in Abhängigkeit von der Konzentration in ein Koordinatensystem eingetragen. Ferner ist die Schichtdicke und das bei der Messung benutzte Filter anzugeben.

Man füllt die Untersuchungen in das Untersuchungsgefäß schaltet das Filter davor und stellt mit der Meßtrommel auf gleiche Helligkeit ein. Zu jeder Ablesung kann dann die Konzentration unmittelbar aus der Eichkurve entnommen werden. Diese Konzentrationsbestimmung mittels Eichkurve ist besonders wertvoll bei Reihen- und Massenuntersuchungen.

Aus den Kurven empfiehlt es sich, bei oft wiederholten gleichartigen Untersuchungen Tabellen abzuleiten, die so ausführlich sind, daß man nicht zu interpolieren braucht.

Errechnet man aus den Durchlässigkeitswerten der einzelnen Messungen den Extinktionskoeffizienten und trägt diese Werte als Ordinaten, die Konzentrationen als Abszissen auf, so erhält man für alle Lösungen, die das Lambert-Beer'sche Gesetz befolgen, eine Gerade. (In der vorliegenden Arbeit wurden beide Arten von Eichkurven ausgearbeitet.)

2. Die Chromatographie.

Schüttelte man die gemeinsame Lösung von mehreren stark gefärbten Verbindungen mit einem geeigneten Adsorptionsmittel, so findet je nach den Mengenverhältnissen und dem Adsorptionskoeffizienten eine Verteilung zwischen den beiden Phasen statt. Günstige Bedingungen vorausgesetzt, werden die einzelnen Farbstoffe mehr oder weniger tief in das Adsorptionsmittel eindringen und sich dort anreichern. Das Adsorbat ist dann ein Gemisch, zu dessen Zerlegung kein einfacher Weg zur Verfügung steht. Günstiger aber liegen die Verhältnisse, wenn die Durchströmung des Adsorbens nur in einer Richtung erfolgt. Diese Versuchsanordnung wird in der chromatographischen Adsorptionsanalyse verfolgt.

Die theoretischen Grundlagen der Chromatographie wurden bereits von ihrem Entdecker, M. Tewett (1910) erkannt. Mehrere Stoffe zeigen gegenüber dem gleichen Adsorbens eine verschieden starke Adsorptionsaffinität, und es macht sich ein auswählendes Prinzip geltend. Die einzelnen Komponenten schichten sich in der sinkenden Zahlenfolge ihrer auf die Oberflächenspannung ausgeübten verminderten Wirkung. Ueber die bei der üblichen Arbeitsweise sich abspielenden Teilvorgänge sei folgendes ausgeführt, wobei der Einfachheit halber das Schicksal eines Farbstoffgemisches verfolgt sei.

Betrachtet man die gesamte Aufnahmefähigkeit eines Adsorbens als konstant, so werden sich um diese Oberflächenkräfte alle in der Lösung vorliegenden Substanzen gleichzeitig, wenn auch mit verschiedenem Erfolg bewerben. Reicht die Masse des Adsorptionsmittels nicht aus, so wird nur die mit der stärksten Affinität ausgestattete Farbstoffart festgehalten und hierdurch die adsorbierende Oberfläche erschöpft.

Dies ist in der Tat der Fall, wenn die auf die Säule gegossene Lösung zunächst mit der obersten hinreichend dünn gedachten Scheibe in Berührung kommt. Durch das

Passieren der letzteren ist also die Lösung nur um den bestadsorbierenden Inhaltsstoff verdünnter geworden. Im übrigen bleibt sie unverändert und tritt nur in die nächst tiefer gelegene Schicht ein, wo der Restbetrag der Substanz allmählich erschöpft und festgehalten wird. Ihre Stelle übernimmt eine andere, welche nunmehr in Bezug auf die Adsorptionskraft an erste Stelle gerückt ist und in der allmählich tiefer sickernden Flüssigkeit verarmt, nachdem auch dieser zweite Farbstoff unterhalb des ersten in der Säule festgehalten wird, so läuft das Spiel weiter bis die Lösung praktisch farblos geworden ist. Schließlich erblickt man in der von oben nach unten verlaufenden Reihenfolge der ausgebildeten Farbzonen ein Schema der Adsorptionsrangordnung, welche alle Komponenten der Lösung umfaßt.

Diese Erläuterung ist aber durchaus noch nicht zufriedenstellend. Sie gibt die einzelnen Vorgänge nur in groben Zügen wieder, während die feineren Teilprozesse noch der Aufklärung harren. Denn die Annahme, daß die Oberfläche eines Körnchens von vornherein die mit der größten Affinität ausgestattete Komponente binde, trifft nicht streng zu. Vielmehr werden auch Bruchstücke der übrigen Farbstoffinhalte in der Elementarschicht hängen bleiben. Diese werden jedoch von der stets nachfolgenden stärkeren Komponente aus ihrer Adsorptionsbildung verdrängt. Sie verlassen die feste Phase und gelangen wieder in Lösung. Nach der Freilegung werden sie vom Flüssigkeitsstrom in den nächsten tieferen Bereich mitgerissen, wo sie, vorübergehend festgehalten, wieder eine Verdrängung erleiden. Eine endgültige Ablagerung erfolgt erst, wenn nicht „Stärkeres“ mehr nachkommt, wenn also der Farbring des Verdrängers in einem höheren Säulenteil bereits fertig ausgebildet ist.

Unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen ist also nur die Reihenfolge der einzelnen Körper gegeben, während der in dem Adsorbens absolut eingenom-

mene Platz jedes Farbstoffes von der Art der übrigen abhängt.

Interessant sind die Vorgänge, die sich beim „Entwickeln“ des Chromatogramms abspielen. Saugt man reines Lösungsmittel nach, so wird Farbstoff herausgelöst. Die Verteilung zwischen den einzelnen Phasen steuert in der Elementarschicht dem betreffenden Adsorptionsgleichgewicht zu. Ist dasselbe erreicht so verläßt die Lösung hinsichtlich der Konzentration an dem betreffenden Farbstoff unverändert die Elementarzone. Sobald sie aber auf pigmentfreie Gebiete stößt, setzt von neuem Adsorption ein und nun läßt sich der Farbstoffinhalt von einer Reihe dünngedachter Scheiben schließlich vollständig abfangen. Die Flüssigkeit fließt aber farblos weiter, nachdem ihr Pigmentgehalt im Verlauf der erwähnten Vorgänge allmählich von Null bis zu einem Grenzwert angestiegen und dann wieder auf Null zurückgefallen ist.

Solche Vorgänge spielen sich an mehreren Stellen der Adsorptionssäule gleichzeitig ab. Jede Volumeneinheit löst Bruchteile des Farbstoffes heraus und transportiert sie nach einem tiefer gelegenen Gebiet. Die Summe aller Teilvorgänge kommt in einem allmählichen Abwärtswandern der Säule zur Geltung. Es ist klar, daß die Wanderung der einzelnen Zonen mit ungleichen Geschwindigkeiten einsetzen und verlaufen wird. Dies geschieht schon mit Rücksicht auf die verschiedenen Adsorptionskoeffizienten. Im allgemeinen werden die am schwächsten adsorbierten und am leichtesten aluierbaren Komponenten am raschesten nach unten wandern. Da aber gerade solche Farbstoffe schon von Anfang an die untersten Abschnitte des Chromatogramms gebildet haben, müssen sich die weißen Zwischenräume vergrößern, oder sie zeigen sich überhaupt erst jetzt beim Entwickeln. Das Chromatogramm dehnt sich aus, die Einzelschichten werden stärker ausgeprägt. Die aus dem Rohr gepreßte Säule kann zerschnitten werden.

Beschreibung der Apparatur.

Auf einer Nutschflasche ist ein Vorstoß und auf diesem wieder die aus Uviolglas bestehende Adsorptionsröhre von 20 cm Länge und 1 cm lichter Weite aufgesetzt. Die Nutschflasche steht durch einen Dreiwegehahn nach der einen Seite mit einem Vakuumexsikkator, nach der anderen Seite mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung. Man kann so mehrere Adsorptionsröhren zu gleicher Zeit anschließen, was sich für die Reihenversuche als praktisch erweist. Das Adsorptionsrohr ist nach unten durch einen einfach durchbohrten Korken und einen daraufliegenden Wattebausch verschlossen.

3. Die Spektrographie.

(Theoretische Grundlagen und Arbeitsweise).

Innerhalb eines homogen absorbierenden Mediums erfolgt die Lichtschwächung nach dem Gesetz von Lambert.

Die Schwächung ist nach demselben in jedem Schichtelement proportional der in das Schichtelement eindringenden Intensität, also;

$$-\frac{dJ}{ds} = \varepsilon \cdot J$$

(ε = Extinktionskoeffizient). Integriert man zwischen den Grenzen s = o und s = d, so erhält man, wenn die eintretende Lichtintensität mit J_0 (für s = o) bezeichnet wird:

$$\ln \frac{J_0}{J} = \varepsilon \cdot d$$

sowie durch Umformung:

$$\varepsilon = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{J_0}{J}$$

Die Extinktion ist nach Beer unverändert, wenn das Produkt aus Schichtdicke d und Konzentration c gleich bleibt, wenn also

$$d_1 \cdot c_1 = d_2 \cdot c_2,$$

vorausgesetzt, daß zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff keine Reaktion eintritt, die eine Aenderung des gelösten Stoffes bewirkt.

Diese Gleichung benutzt man zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten. Es braucht also nur das Verhältnis J_0/J der beiden Intensitäten bekannt zu sein; die absolute Intensität selbst interessiert nicht. Bei Anwendung der Methode von Scheibe[35]) erhält man dieses Verhältnis aus der Stellung des Sektors. J/J_0 stellt die Lichtschwächung in der Untersuchungslösung dar, die an der Stelle gleicher Schwärzung in den übereinanderliegenden Doppelspektren gleich der bekannten Lichtschwächung durch den Sektor ist. Der Quotient ist also gegeben durch die Sektorstellung.

Die besonderen Eigenschaften der photographischen Platte erlauben es nicht, von den Schwärzungsänderungen in einer Aufnahme unmittelbar auf die Intensitätsänderung des Lichtes und damit auf die Adsorptionseigenschaften einer vom Licht durchlaufenden Schicht zu schließen.

Nach Scheibe geht man grundsätzlich so vor, daß man zwei getrennte, von derselben Lichtquelle kommende Lichtbündel mittels der Hüfner-Primas dicht untereinander auf den Spalt wirft. In das eine Strahlenbündel bringt man eine Küvette bekannter Schichtdicke mit der Probe deren Absorption zu messen ist, in das andere Strahlenbündel eine Vorrichtung, die das Licht meßbar abzuschwächen erlaubt, den rotierenden Sektor. So erhält man auf der Platte zwei mit einer Trennungsschicht aneinander stoßenden Spektren.

Stellt man nun fest, daß auf der photographischen Platte bei einer bestimmten Wellenlänge die Schwärzung in beiden Spektren gleich ist, so muß für diese Wellenlänge bei der benutzten Schichtdicke die Absorption in der Probe mit der bekannten Schwächung durch den Sektor übereinstimmen.

In verschiedenen Spektralgebieten ist nun die Licht-

35) Scheibe, F. May und Fischer, Ber. **57**, 1930 (1924).

absorption der Probe verschieden stark. Man müßte daher nacheinander eine größere Reihe von Aufnahmen mit verschiedenen Sektorstellungen oder mit abgestuften Belichtungszeiten machen. Einfacher geht man so vor, daß man den Sektor bei dem einmal eingestellten Schwächungsverhältnissen stehen läßt. Das kann man umso leichter ausführen, als die Lichtadsorption in der Probe von der jeweiligen Schichtdicke abhängig ist. Man macht also eine Reihe von Aufnahmen mit abgestuften Schichtdicken der Probe. Dehnt man die Untersuchung auf eine genügende Anzahl von Schichtdicken aus, so wird irgendwo die Schwächung der Intensität durch die Probe gleich der konstanten Schwächung durch den Sektor sein.

Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden mit einem Quarzspektrographen (Leiß, Berlin) ausgeführt. Daten der Aufnahmen: Eisen-Funken; Spaltweite 3/100 mm; Belichtung 120 sec. (Lösung), 12 sec. (Vergleichslösung); Scheibe Sektor mit 120 U/min; 10% Sektorstellung (Aufnahme der Tabelle 1 mit 2,5%. Perit-Dünnschicht Platte A. Graphische Darstellung als log ε/Å Kurven, nach Auswertung im Meßmikroskop.

C. Praktischer Teil.

I. Ergänzende Voruntersuchungen der Honige.

Ein Teil der zur Verfügung stehenden Honige war bereits von F. Schäff[3]) auf Extrakt-, Kohlehydrat-, Asche- und Säuregehalt, sowie optisches Verhalten untersucht worden. Es handelte sich hierbei meist um Blatthonige und zwar um die Honige mit den Kontrollnummern 1587, 1588, 1598, 1603, 1612, 1613, 1640 und 1768. Die Untersungsergebnisse wurden in diese Arbeit mit übernommen und sind in Tabelle II auf Seite II niedergelegt. Ergänzt wurde diese durch Untersuchung weiterer sieben Honige: Blütenhonige Nr. 1820, 1828, 1834, 1856; Zuckerfütterungshonige Nr. 1900 und Mischhonige Nr. 4158 (1911) und den Blatthonig Nr. 1907.

Im folgenden sollen zunächst in groben Umrissen die Arbeitsgänge der einzelnen Untersuchungen dargelegt werden.

Die chemische Untersuchung der Honiglösungen.

1. Die Bestimmung des Extraktgehaltes bzw. der Trockensubstanz.

a) Bestimmung der Trockensubstanz durch Berechnung aus dem spezifischen Gewicht nach Windisch[36]).

b) Bestimmung aus der Trockensubstanz der Refraktion.

Die Ergebnisse sind in Tabelle S II auf Seite II aufgezeichnet.

2. Die Bestimmung der Kohlehydrate.

Das Prinzip der Bestimmung der Kohlehydrate in den Honigen ist folgendes:

Die Bestimmung der Glukose und Fruktose ergibt die im Honig vorhandenen direkt reduzierenden Kohlehydrate. Um die Saccharose zu ermitteln, erfolgt die „schwache Inversion“ [37]) bei einer Temperatur von 68—70° und einer Erhitzungsdauer von 10 Minuten. Durch Bestimmung des Reduktionsvermögens sowie der Frucktose läßt sich der Anteil an Saccharose und Turanose bestimmen. Nun erfolgt die starke „Inversion“ im siedenden Wasserbad bei einer Erhitzungsdauer von einer Stunde, wobei die Turanose in Glukose und Fruktose gespalten wird. Aus der Bestimmung des Reduktionsvermögens und der Zunahme der Fruktose gegenüber der „schwachen Inversion“ läßt sich der Gehalt an Melecitose berechnen. Außerdem erlaubt die Methode unter Berücksichtigung eines Faktors für die Zerstörung der Fruktose die Berechnung der Dextrine aus der Zunahme der Glu-

36) Beythien, Laboratoriumsbuch für den Nahrungsmittelchemiker.

37) Vgl. Schäff, a.a.O.

kose gegenüber der „schwachen Inversion“ unter Berücksichtigung der aus der Melecitose entstandenen Glukose.

Im einzelnen ist der Gang kurz zusammengefaßt folgender:

a) Zur Bestimmung der in den Honigen vorhandenen direkt reduzierenden Zucker (R_1) wird deren Reduktionsvermögen gegenüber der Luff'schen Lösung festgestellt.

b) Die Bestimmung der Fruktose im Invertzucker (F_1) erfolgt durch Zerstörung der Glukose im Invertzukker durch Jod und Natronlauge nach Kolthoff[38]).

c) Der Glukosewert errechnet sich aus der Differenz Invertzucker-Fruktose, also $R_1—F_1$.

d) Die Bestimmung der Saccharose, Melecitose und Dextrine in den Honigen:

Bei der schwachen Inversion erfolgt eine Zunahme des Zuckergehaltes (R_2), da aus der im Honig vorhandenen Saccharose Glukose und Fruktose entstehen, aus der Melecitose Glukose und Turanose.

Zur Bestimmung der Fruktose nach der „schwachen Inversion“ (F_2) wurde wiederum nach der Kolthoff'schen Methode die Glukose mit Jod und Natronlauge zerstört.

Die „starke Inversion“ spaltet die Turanose in Glukose und Fruktose und die Dextrine in Glukose. (Summe von Glukose und Fruktose nach der „starken Inversion“ $= R_3$).

Die Bestimmung der Fruktose nach der „starken Inversion“ geschah ebenfalls durch Zerstörung der nach der „starken Inversion“ erhaltenen Gesamtglukose durch Jod und Natronlauge. (Der erhaltene Fruktosewert $= R_3$). Zu berücksichtigen ist, daß bei der „starken Inversion“ 45% der Fruktose zerstört werden. Die Gesamtzunahme an Fruktose (aus Saccharose und Melecitose) errechnet sich aus der Differenz 1,78 ($F_3—F_1$) = Fruz)[39]).

Zur Errechnung der Saccharose-, Melecitose- und

38) Z. U. N. **65**, S. 146 (1923).

39) Vgl. F. Schäff, a.a.O., S. 25.

Dextrinwerte führt Schäff[40]) folgende Formeln an, die auch der eigenen Ausrechnung zugrunde lagen:

Saccharose $= 1{,}9\ [0{,}5\ (R_2—R_1) — (Fru_3—F_3)]$

Melecitose $= 2{,}8\ [(Fru_3—F_1) — 0{,}5\ (R_2—R_1) + (Fru_3—F_2)]$

Dextrine $= [(R_3—F_2) — (R_1—F_1) + 0{,}525\ S + 0{,}714\ M]$

3. Das optische Verhalten der Honige.

Die mit Aluminiumhydroxyd geklärten Honiglösungen wurden 24 Stunden stehen gelassen (Birotation) und dann im 100 mm-Rohr im Natriumlicht bei Zimmertemperatur polarisiert.

Als spezifische Drehung wurde die Drehung einer Lösung angenommen, die in 100 ccm Wasser 10 g Honig enthält. Zur Umrechnung diente die Formel:

$$\left[\alpha\right]\frac{20}{D} = \frac{\alpha \,.\, 100}{1\ .\ c}, \text{ wobei}$$

α = die abgelesene Drehung,
1 = die Rohrlänge in Dezimetern und
c = die Konzentration in ge je 100 g Lösung bedeuten.

(Die Ergebnisse sind in der Tabelle III auf Seite III aufgezeichnet).

4. Erläuterung zu den Ergebnissen.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse obiger Untersuchungen der Blatt- und Blütenhonige ist festzustellen, daß die Blatthonige im Durchschnitt einen höheren Extraktgehalt aufweisen als die Blütenhonige. Der Invertzuckergehalt der Blütenhonige liegt im Durchschnitt weit über dem der Blatthonige, d. h. sowohl der Glukose — als auch der Fruktosegehalt der Blütenhonige ist höher

40) NB! Bei einigen Blütenhonigen erübrigte sich die Bestimmung der Melecitose- und Dextrinwerte, da diese Kohlehydrate in diesen Honigen nur in Spuren vorhanden waren, wie aus der geringen Differenz zwischen Trockensubstanz und Gesamtinvertinzuckermenge hervorging. Der Saccharosewert wurde hier errechnet nach der Formel: Saccharose $= 0{,}95\ .\ (R_2—R_1)$. (Ergebnisse siehe Tabelle II auf Seite II).

als der der Blatthonige, wohingegen bei den Blütenhonigen Saccharose Melecitose und Dextrine nur in unbedeutender Menge vorhanden sind. Die Verhältniszahl 100 : Fruktose : Glukose liegt bei den Blütenhonigen unter 100.

Aus diesen Untersuchungsergebnissen läßt sich der Schluß ziehen, daß die chemische Untersuchung der Honige meist schon Hinweise bietet für die Unterscheidung bzw. Feststellung von Blatthonigen und Blütenhonigen.

II. Die photometrischen Bestimmungsmethoden in der Honiganalyse.

1. Die stufenphotometrische Bestimmung der Intensität der Honigfarbe.

(Konzentration der Honigfarbstoffe).

a) Arbeitsgang.

5 g Honig wurden in 95 ccm Wasser in der Kälte gelöst und mit 3 g Talkum geklärt. Zur Klärung empfiehlt sich nur Talkum, da z. B. Aluminiumhydroxydaufschwemmung als oft verwendetes Klärmittel für Honiglösungen auch einen kleinen Bruchteil der Farbstoffe zu absorbieren in der Lage ist, wie in einer Anzahl von Versuchen nachgewiesen werden konnte.

Die so bereiteten Lösungen sollen nicht länger als 24 Stunden stehen, da sich sonst neue Trübungsstoffe ansammeln, welche auf die stufenphotometrische Messung großen Einfluß ausüben und meist die Ursache unverantwortlicher Ungenauigkeiten darstellen. Zur Messung am Stufenphotometer diente das Filter S_{43}, welches sich am geeignetsten erwiesen hatte, und eine Küvette von 30 mm Schichtdicke.

b) Die Untersuchungsergebnisse und deren Erläuterung.

Die Ergebnisse der Messungen sind zu finden in Tabelle IV, auf S. III, in welcher die Honige nach Farb-

stufen gemäß den stufenphotometrischen Farbintensitätsmessungen geordnet sind und in welcher außerdem noch die äußerlich wahrnehmbaren Farbtöne der Honiglösungen angeführt sind.

2. Die Ermittlung der typischen Farbkurven der einzelnen Honiglösungen.

a) Arbeitsgang.

Durch Messung der Absorption der 5%igen Honiglösungen in mehreren Spektralbereichen mit Hilfe von weiteren Filtern mit verschiedenen optischen Schwerpunkten ergab sich für jeden Honig bzw. dessen 5%ige Lösung eine typische Farbkurve, und zwar wurden für die entsprechenden Filterschwerpunkte (Wellenlängen) welche auf der Ordinate aufgetragen wurden, auf der Abszisse die einzelnen Absorptionswerte, das sind also die von 100 abgezogenen, bei den einzelnen Messungen direkt abgelesenen Durchlässigkeitswerte, eingezeichnet. Die miteinander verbundenen Adsorptionswerte in den einzelnen Spektralbereichen stellten für jede Honiglösung die jeweils charakteristische Farbkurve dar.

b) Untersuchungsergebnisse und deren Erläuterung.

Die Tabelle V auf Seite V weist die Ergebnisse der stufenphotometrischen Messungen der Farbintensität der untersuchten Lösungen von Blatt-, Blüten- und Zuckerfütterungshonigen auf.

Zu Vergleichszwecken wurde auch eine wässerige Standard-Melanoidinlösung auf die gleiche Weise bestimmt. Der mit unbewaffnetem Auge wahrnehmbare Farbton dieser wässerigen Standard-Melanoidinlösung lag ungefähr zwischen Farbtönen der 5%igen Lösungen der Honige Nr. 1612 und 1613, d. h. war diesen annähernd gleich. Auffallenderweise sind die Absorptionswerte der Standard-Melanoidinlösung tatsächlich ähnlich den-

jenigen der Honiglösungen Nr. 1612 und 1613, wie aus der Tabelle V S. V zu ersehen ist. Für die geprüfte Standard-Melanoidinlösung wurde ein Durchlässigkeitswert von 7% gemessen, welcher zwischen dem des Honigs Nr. 1612 und des Honigs Nr. 1613 liegt.

3. Die stufenphotometrische Bestimmung des Gesamtstickstoffgehalts.

a) Vorbemerkungen.

Neben der exakten Messung der Farbintensität von Lösungen ermöglicht die Stufenphotometrie genaue analytische Gehaltsbestimmungen in den Fällen, wo die Möglichkeit besteht, irgendwelche chemische Stoffe durch Farbreaktionen nachzuweisen.

Ausgehend von der Erkenntnis, daß die bisherigen Methoden der Bestimmungen des Gesamtstickstoffes bzw. der Honigeiweißstoffe nach der Kjeldahlmethode sehr viel Materialverbrauch erfordert, wurde nach einer Reihe von Vorversuchen eine Gesamtstickstoffbestimmungsmethode unter Anwendung der Stufenphotometrie ausgearbeitet. Das Prinzip dieses Verfahrens ist kurz folgendes: Eine abgewogene Honigmenge wird nach Kjeldahl aufgeschlossen, der verdünnte, neutralisierte Aufschluß mit Neßlers Reagens versetzt und der Ammoniakgehalt dieser Lösung kolorimetrisch bestimmt.

b) Der Arbeitsgang im einzelnen:

Erforderliche Reagenzien: stickstoffreie konz. Schwefelsäure, metallisches Selen, 40%ige Kalilauge, frisch bereitet, Lakmuspapier, Neßlers Reagens, frisch bereitet, Ammoniumchloridlösung (0,0628 g NH_4Cl in 1000 ccm Wasser).

Der Aufschluß des Honigs nach Kjeldahl:

0,5 bis 1 g Honig werden in ein kleines Wägegläschen genau eingewogen, in diesem in einen Kjeldahlkolben gegeben, 10 ccm stickstoffreie konz. Schwefelsäure

zugesetzt und nach Zugabe von ca. 0,2 g Selen bei steigender Erhitzung zerstört. Anschließend wird der Aufschluß quantitativ in einen 100 ccm Kolben übergespült und der Meßkolben mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt.

Die Farbreaktion mit Neßler-Reagens.

10 ccm der auf oben beschriebene Weise erhaltenen Lösung werden in einen zweiten Meßkolben abpipettiert, hierzu 20 ccm Wasser und ein kleines Stückchen Lackmuspapier gegeben. Hierzu läßt man nun aus einer Bürette bis annähernd zum Farbwechsel des Lakmuspapiers 40%ige frisch bereitete Kalilauge zufließen und zur genauen Neutralisation dann noch einige Tropfen einer sehr verdünnten Kalilauge. Wird Kalilauge im Ueberschuß zugegeben, so erfolgt die Neutralisation durch Zugabe einiger Tropfen einer sehr verdünnten Salzsäurelösung. Jedenfalls muß die Lösung zur Weiterbearbeitung mit Nessler-Reagens genau neutralisiert sein. Diese neutralisierte Lösung wird mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und genau 1 ccm frisch bereitetes Neßler-Reagens aus einer Bürette zugegeben. Nach kräftigem Umschwenken wird die sich schwach braun färbende Flüssigkeit ca. 15 Minuten (Mindestwartezeit) stehen gelassen und dann mit der Messung am Stufenphotometer begonnen.

Die Aufstellung der Eichtabelle zur Gesamtstickstoffbestimmung.

Zur Aufstellung der Eichtabelle werden, um dem oben angeführten Arbeitsgang zu entsprechen, die Standardlösungen auf folgende Weise bereitet: 10 ccm stickstoffreie Schwefelsäure werden mit 20 ccm stickstoffreiem Wasser versetzt und mit einer 40%igen Kalilauge bzw. im letzten Stadium vor der Neutralisation mit einer sehr verdünnten Kalilauge gegen Lakmuspapier neutralisiert. Zu diesen Lösungen werden jeweils aus einer Feinbürette die der gewünschten NH_3-Konzentration entsprechende Mengen einer Ammoniumchlorid-Lösung 0,0628 g Ammoniumchlorid in 1000 ccm hinzugegeben, d. h. also von 1 ccm —

20 ccm jeweils um 1 ccm steigende Mengen dieser NH_4 Cl-Lösung entsprechend 0,02—0,4 mg NH_3. Die Lösungen werden hierauf auf 100 ccm aufgefüllt. Diese 100 ccm werden jeweils mit 1 ccm Nessler-Reagens versetzt. Die Messungen am Stufenphotometer zur Erstellung der Eichtabelle werden ausgeführt mit Konzentrationen von 0,02—0,4% Ammoniumchlorid. Zur Herstellung der Vergleichslösung für die stufenphotometrische Messung der Standardlösungen werden 10 ccm konz. Schwefelsäure (stickstoffrei) mit 20 ccm stickstoffreiem Wasser versetzt. Diese Lösung wird mit Kalilauge wie oben gegen Lakmuspapier neutralisiert, auf 100 ccm aufgefüllt und mit 1 ccm Nesslers Reagens versetzt.

Bei der stufenphotometrischen Messung wurde eine Küvette von 30 mm Schichtdicke verwendet. Als Filter diente S_{43}.

Es ergab sich, daß die so erhaltene Eichtabelle der negativen Logarithmen der Durchlässigkeitswerte (s. Tabelle VIb auf S. V) identisch war mit der von Urbach in der Monographie „Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse[41])“ in Bezug auf die Proteid-Ammoniak-Bestimmung im Trinkwasser angeführte Eichtabelle (s. Tabelle VIa auf S. V) die unter entsprechenden Bedingungen aufgestellt worden war, sodaß für die Auswertung der eigenen Bestimmungen die von Urbach in Anlehnung an diese Eichkurve ausgearbeitete Tabelle VII auf S. 44/45 in genannter Monographie verwendet werden konnte.

Die stufenphotometrische Messung der Untersuchungslösungen.

Die Messung der Untersuchungslösungen geschah wiederum unter Verwendung einer Küvette von 30 mm Schichtdicke und des Filters S_{43}. Als Vergleichslösung diente hierbei die gleiche Vergleichslösung, wie sie bei der Messung der Durchlässigkeitswerte der Standardlö-

41) Urbach, C.: „Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse“, Wien und Leipzig, 1937.

sungen bei der Aufstellung der Eichtabelle Verwendung fand (S. o). Aus der oben erwähnten Urbach'schen Tabelle wurde für die am Stufenphotometer abgelesenen Durchlässigkeitswerte der einzelnen Untersuchungslösungen die entsprechenden Ammoniakwerte direkt abgelesen und diese in der Tabelle VI auf S IV der vorliegenden Arbeit zugleich mit den aus ihnen errechneten Gesamtstickstoffwerten der einzelnen Honige angeführt[42]).

c) Die Versuchsergebnisse und deren Erläuterung.

Die Ergebnisse der Prüfungen ergaben, daß der Gesamtstickstoffgehalt der Honige mit der Intensität der Honigfärbung zunimmt. Die Blatthonige weisen einen viel höheren Gesamtstickstoffgehalt auf als die Blütenhonige, während der Zuckerfütterungshonig Nr. 1900 und der Mischhonig Nr. 4158 (1911) in der Stickstoffgehalt-Skala direkt zwischen den Blüten- und Blatthonigen stehen (siehe Tabelle VI auf S. IV).

4. Die stufenphotometrische Bestimmung des Aminosäure-Stickstoffes.

a) Vorbemerkungen.

Der im folgenden ausgearbeitete Arbeitsgang lehnt sich in seinem ersten Teil an die Arbeitsweise von R. E. Lothrop und S. J. Gertler[21]). Aus der genannten Arbeit ist nun nicht zu entnehmen, wie die Messungen der Farbreaktion vorgenommen wurden. In der vorliegenden Arbeit wurde das Augenmerk darauf gerichtet, für die kolometrische Messung der Farbreaktion einen genauen Arbeitsgang auszuarbeiten, um damit die an sich sehr elegante Aminosäurenstickstoffbestimmungsmethode nach Lothrop und Gertler zu vervollständigen.

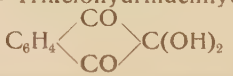
42) Urbach gibt die, den am Stufenphotometer abgelesenne Durchlässigkeitswerten entsprechenden Ammoniakwerte in Milligramm an. In der eigenen Tabelle wurden dieselben umgerechnet in %-Werte, entsprechend der Verdünnung der Ursubstaz im Verhältnis 1 : 1000. Die Gesamtstickstoffwerte errechneten sich durch die Multiplikation der Ammoniakwerte mit dem Faktor 0,82 (Verhältniszahl: Atomgewicht Ammoniak zu Atomgewicht Stickstoff).

Das Prinzip der nachfolgend beschriebenen Arbeitsweise zur Bestimmung des Aminosäurenstickstoffes in Honigen ist kurz folgendes:

Die Aminosäuren der Honige werden nach Ambler[43]) mit dem Neuberg'schen Reagens (Quecksilberacetat und Soda) gefällt, nach Entfernung der Eiweißstoffe mit Hilfe von Aluminiumoxyd wasserfrei, nach Prockmann („Merck"). Die Fällungen werden durch Zentrifugieren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, zur Entfernung der Zucker wiederholt ausgewaschen und die freien Säuren zurückgewonnen durch Zersetzung der Quecksilberverbindungen mit Schwefelwasserstoff. Die resultierende, genau neutralisierte Lösung wird mit Ninhydrinlösung versetzt und die nach entsprechendem Erhitzen erhaltene blaue bis violette Farblösung dann zur stufenphotometrischen Messung verwendet[44]). Die an der Trommel des Stufenphotometers abgelesenen Durchlässigkeitswerte der einzelnen Lösungen werden mit Hilfe von unter bestimmten Bedingungen aufgestellten Eichkurven direkt in die entsprechenden Aminosäurenstickstoffwerte umgerechnet.

43) Ambler, J. A., Intern. Sugar J. **29**, S. 382, 437, 498 (1927). Vgl. Ref. in Chem. Zentralbl. 1929/II a. S. 414.

44) Ninhydrin = Triketohydrindenhydrat = $C_9H_6O_4$ =



oxydiert α-Amino-carbonsäuren zu Aldehyden und wird dabei in das blaue Ammoniumsalz des 1. 3-Dioxo-2-1. 3.-dioxohydrindyliden-(2)-amino-hydrindens

übergeführt. Die bei dieser Reaktion auftretende Blaufärbung kann zum Nachweis von Aminosäuren, Eiweißstoffen und Peptonen und zur Bestimmung des Aminosäurenstickstoffes dienen. Es ist jedoch zu beachten, daß ähnliche Färbungen unter bestimmten Bedingungen auch bei der Einwirkung von Triketohydrindenhydrat auf Ammoniumsalze, Amine, Alkohole, Aldehyde, Ketone und Zuckerarten auftreten. Diese Tatsache ist für den nachstehend beschriebenen Bestimmungsgang des Aminosäurenstickstoffes von Bedeutung und läßt das Augenmerk auf eine exakte und restlose Entfernung der Honigzucker und der Eiweißstoffe richten.

b) Die Arbeitsweise.

Benötigte Reagenzen und dergl.
25%ige Aufschwemmung von Betonit
Talcum
Alkohol 95%
n/1 — Natriumcarbonatlösung, frisch bereitet
n/1 — Quecksilberacetatlösung, frisch bereitet
Bromthymolblaupapier
Alkohol 80%
Konz. Salzsäure
Phenolphtaleinlösung
Sörensen'sches Puffergemisch[45]),
Ninhydrinlösung 1%[46])
Asparaginsäure — Standardlösung (0,9753 g in 1000 ccm Wasser)
n/100 Natronlauge
n/100 Salzsäure.

Die Entfernung der störenden Eiweißstoffe.

25 g Honig wurden in 220 ccm Wasser (stickstoffrei) ohne Erwärmen gelöst und mit 25 ccm einer 25%igen Aufschwemmung von Betonit versetzt[47]). Die Mischung wurde dann mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und die Lösung nach häufigem Umschütteln filtriert und mit Talkum geklärt.

---

45) Das Sörensen'sche Puffergemisch wurde folgendermaßen dargestellt: Eine m/15 — Kaliumphosphatlösung (9,078 g Kaliumphosphat in 1 Ltr. Wasser) und eine n/15 Natriumphosphatlösung (11,876 g Natriumphosphat in 1 Ltr. Wasser) wurden im Verhältnis 2 : 3 gemischt. Die Lösungen sind jeweils frisch zu bereiten.

46) Die 1%ige Ninhydrinlösung wurde folgendermaßen hergestellt: 1 g Ninhydrin („Bayer"), erhältlich in Ampullen zu 0,1 g, wurde kalt gelöst in 99 ccm Wasser. Die Aufbewahrung erfolgte in braunen, gutschließenden, kleinen Flaschen; nach zwei- bis dreimonatigem Stehen wird die Lösung unbrauchbar.

47) Hierbei wurde ein Vol. Betonitaufschwemmung für 10 Vol. Honiglösung berechnet.

Die Fällung der Aminosäuren in den Honiglösungen und die Entfernung der störenden Zucker.

25 ccm der von den störenden Proteinen befreiten und geklärten Honiglösungen wurden mit 100 ccm Alkohol (95%) versetzt. Die Fällung erfolgte durch abwechselnde Zugabe von 1 ccm einer n/1-Natriumcarbonatlösung und 1 ccm frisch bereiteter n/1-Quecksilberacetatlösung aus Büretten. Nach jeder Zugabe wurde die Alkalität der Lösungen mit Bromthymolblaupapier geprüft. Wenn die Lösung sauer reagierte, wurde zusätzlich 1 ccm der Sodalösungen zugegeben. Die abwechselnde Zugabe von Soda und Quecksilberacetat erfolgte solange, bis der Niederschlag eine deutlich gelbe bis orangene Farbe annahm und eine Tendenz zum Absetzen aufwies. (Die Lösung mußte hierbei am Ende schwach alkalisch reagieren.) Die Fällung wurde durch Zentrifugierung getrennt, die überstehende Flüssigkeit abgegossen und einige Zeit lang mit 80%igem Alkohol (in zwei Teilen zu 20 ccm) nachgewaschen. Drei solcher Waschungen waren im allgemeinen notwendig um praktisch die gesamten Zucker zu entfernen. Der ausgewaschene Niederschlag wurde dann in dem Zentrifugierrohr in 25 ccm Wasser aufgeschwemmt und hierzu drei Tropfen konz. Salzsäure gegeben. Das Zentrifugierrohr wurde in einen Becher mit kochendem Wasser eingetaucht und 10 Minuten lang mit Schwefelwasserstoff beschickt. Während dieser Zeit wurde das Wasser im Becherglas nahe dem Sieden erhalten. Hierauf wurde der Niederschlag wieder abzentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit durch ein Filtrierpapier mit etwa 7 cm Durchmesser abgegossen. Anschließend wurde der Niederschlag wiederum in 10 ccm aufgeschwemmt, mit einem Tropfen konz. Salzsäure versetzt und hiernach ein zweites Mal 10 Minuten lang, wie oben, Schwefelwasserstoff eingeleitet, um die vollständige Zersetzung der Quecksilberverbindungen sicherzustellen. Der Niederschlag wurde wiederum abzentrifugiert und die überständige Flüssigkeit durch das gleiche Filter, wie oben, ab-

gegossen. Nun wurde der Niederschlag noch ein drittes Mal aufgeschwemmt und mit zweimal 10 ccm Wasser, nachdem jedes Mal ein Tropfen konz. Salzsäure zugegeben worden war, um die Bildung kolloider Quecksilbersulfide zu vermeiden, ausgewaschen. Dann wurde wieder wie oben, abzentrifugiert. Das Filtrat und die Waschflüssigkeiten wurden im Vakuum auf etwa 10 ccm eingedampft und in ein kleines Becherglas gespült. Hierzu wurden dann 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und tropfenweise verdünnte Natronlauge hinzugefügt, bis die Lösung ganz schwach alkalisch war.

Dann wurde stark verdünnte Salzsäure hinzugegeben, bis die Lösung gerade noch farblos blieb. (Hierbei mußte die Lösung gegen Bromthymolblaupapier neutral reagieren). Schließlich wurde die Lösung auf 25 ccm Wasser aufgefüllt.

2 ccm der so erhaltenen Lösung entsprachen 2 ccm der Grundlösung (Verdünnung des Honigs im Verhältnis 1 : 1) oder 1 g der Ausgangssubstanz Honig.

20 ccm dieser Lösung dienten zur stufenphotometrischen Bestimmung des Aminosäurenstickstoffgehaltes nach der Ninhydrinmethode.

Die stufenphotometrische Messung des Aminosäurenstickstoffgehaltes nach der Ninhydrinmethode.

Die Ninhydrinmethode wurde durchgeführt nach den Vorschriften von Ambler[41]), wobei Asparaginsäurelösung als Vergleichslösung diente.

20 ccm der nach obigem Arbeitsgang erhaltenen genau neutralisierten Lösung wurden mit 2 ccm des Sörensen'schen Puffergemisches versetzt und zu diesem Gemisch 2 ccm einer 1%igen Ninhydrinlösung zugegeben. Hierauf wurde auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllt und die Mischung am Rückflußkühler erhitzt, wobei das Drahtnetz, auf welches der Schliffkolben gestellt wurde, schon vorher erwärmt worden war. Mit Beginn der Blaufärbung, welche ungefähr nach 45 Minuten eintrat, wurde

die Flamme abgestellt und die Lösung bis zum Erkalten stehen gelassen. Anschließend wurde dann die stufenphotometrische Messung vorgenommen, wobei eine Küvette von 10 mm Schichtdicke und das Filter S_{13} Verwendung fanden.

Als Vergleichslösung diente eine wässerige Lösung, welche in 100 ccm 2 ccm Puffergemisch und 2 ccm einer 1%igen Ninhydrinlösung enthielt.

Aus den abgelesenen Durchlässigkeitswerten wurde der Extinktionskoeffizient berechnet und an der an Hand der Eichtabelle aufgezeichneten, Eichkurve die negativen Logarithmen der Durchlässigkeitswerte einer Eichlösung (Asparaginsäurelösung) in verschiedenen Konzentrationsstufen der Prozentgehalt des Honigs an Aminosäurenstickstoff abgelesen. (Hierbei entsprachen 2 ccm der nach dem Aminosäurenfällungsgang erhaltenen neutralen Lösung 10 g des Ausgangsstoffes Honig (s. o. S. 33).

Die Aufstellung der Eichtabelle.

0,9753 g Asparaginsäure wurde genau gewogen und unter häufigem Umschwenken und leichtem Erwärmen auf dem Wasserbade (bei 40—50°) in 1000 ccm Wasser gelöst. Aus dieser Lösung wurden 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 4, und 2 ccm abpipettiert und jeweils mit ca. 20 bis 25 ccm Wasser verdünnt, mit sehr verdünnter Natronlauge (am besten mit n/100 Natronlauge und sehr verdünnter Salzsäure (am besten n/100 Salzsäure) jeweils gegen Phenolphthalein als Indikator neutralisiert — die Lösung muß nach Zugabe der letzten Tropfen der sehr verdünnten Salzsäure gerade noch farblos bleiben — und nach dieser exakten Neutralisation mit je 2 ccm Puffergemisch und 2 ccm einer 1%igen Ninhydrinlösung versetzt. Die so erhaltenen Lösungen wurden mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und am Rückflußkühler bis zum Eintritt der Blaufärbung zum Sieden erhitzt (Erhitzungsdauer ca. 45 Minuten), Nach dem Erkalten wurden die Lösungen ohne längere Verzögerung stufenphotometrisch

gemessen. Als Meßküvette diente eine solche von 10 mm Schichtdicke, als Filter S_{43}. Als Vergleichslösung wurde verwendet eine wässerige Lösung, die in 100 ccm 2 ccm Puffergemisch und 2 ccm einer 1%igen Ninhydrinlösung enthielt. Die abgelesenen Durchlässigkeitswerte wurden umgerechnet in die Extinktionskoffizientenwerte und als solche in der Eichtabelle verzeichnet. An Hand dieser Eichtabelle kann eine Eichkurve aufgestellt werden derart, daß auf einem Millimeterpapier auf die Ordinate die Extinktionskoeffizientenwerte aufgetragen und auf der Abszisse die Konzentrationswerte eingezeichnet werden, wobei 1 ccm der Standardasparaginsäurelösung einem Aminosäurenstickstoffgehalt von 0,1 mg entsprach (Siehe Tabelle VIIa auf S. VI).

c) Die Versuchsergebnisse und deren Erläuterung.

Die Ergebnisse der Aminosäurenstickstoffbestimmung sind in der Tabelle VII auf S. VI festgehalten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß die Honigfärbung in gewissem Zusammenhange stehen muß auch mit dem Aminosäurenstickstoffgehalt der Honige. Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß der höhere Gehalt an Aminosäuren eine stärkere Melanoidinbildung verursacht, welche ihrerseits die Intensität der Honigfärbung beeinflußt.

III. Chromatographische Untersuchungsmethoden in der Honiganalyse.

1. Die Chromatogramme der Blatt- und Blütenfarbstoffe der Honige.

a) Vorbemerkungen.

Das Prinzip der nachfolgenden Methode der Chromatographie der in den Honigen enthaltenen Blatt- und Blütenfarbstoffe besteht in den Versuchen der Trennung

der einzelnen Farbstoffe mit Hilfe verschiedener Adsorptionsmedien. Als solche dienten Puderzucker, Calciumcarbonat und Aluminiumoxyd (Brockmann). Dabei wurden in der Puderzuckerschicht die Chlorophylle, in der Calciumcarbonatschicht Xantophyll und in der Aluminiumoxydschicht die Carotinoide adsorbiert und konnten unter der Quarzlampe auf Grund ihrer charakteristischen Fluoreszenz als solche identifiziert werden[48]).

b) Arbeitsgang.

5 g Honig wurde im Erlemeyer-Kolben in ein Gemisch von 45 ccm Benzin, 5 ccm Benzol und 15 ccm Methanol gebracht. Nach etwa einstündigem Stehen wurde der Rückstand abfiltriert und mit dem gleichen Lösungsmittel nachgewaschen. Durch wiederholtes vorsichtiges Waschen des Filtrates mit Wasser im Scheidetrichter, ohne allzu stark zu schütteln, wurde das Methanol vollständig entfernt; dann wurde die Lösung über Natriumsulfat getrocknet.

Zur Adsorption wurde ein Uviolrohr von etwa 200 mm Länge und 13 mm Durchmesser verwendet. In das untere Ende des URohres wurde eine passende Siebplatte eingeführt und darüber ein dünner Wattebausch gedeckt. Nun wurde in kleinen Anteilen Aluminiumoxyd wasserfrei nach Brockmann („Merck“) bis zu 5 cm Höhe in das Rohr eingefüllt. Durch Stoßen und leichtes Nachdrücken mit einem dicken Glasstab, der das Rohr ausfüllt, wurde eine genügend feste Säule erhalten. Darüber wurde ebenso eine 5 cm hohe Schicht von bei 150° C getrocknetem Calciumcarbonat, anschließend eine 5 cm hohe Schicht mit gesiebtem Puderzucker eingefüllt. Durch einen Tropftrichter wurde anschließend bei schwachem gleichmäßig gehaltenem Vakuum durch die Adsorptions-

48) Zur Chromatographie der Blattfarbstoffe, vgl. auch Gattermann: Die Praxis des organischen Chemikers, Berlin und Leipzig, 1936, S. 402/403.

säule zunächst 10 bis 15 ccm Wasser und dann die ganze Untersuchungsflüssigkeit gesaugt.

Nachdem die Farbstofflösung bis auf einen geringen Rest durchgelaufen war, wurde das Chromatogramm entwickelt, d. h., es wurden die Zonen durch Nachwaschen mit einem Gemisch von Benzin: Benzol (4 : 1) auseinanderzogen. Eine zu starke Ausbreitung der Zonen konnte gegebenenfalls durch Zugabe von tiefsiedendem Petroläther verhindert werden. Dann wurde mit Petroläther nachgewaschen und die Röhre zum Trocknen abgenommen.

b) Die Versuchsergebnisse und ihre Erläuterungen.

Im Tageslicht besehen, zeigten sich bei einzelnen Honigen in der obersten Zuckerschicht eine graue bis graugrüne Zone, in der mittleren Calciumcarbonatschicht nur bei einem einzigen Honig eine ganz schwachgelbe Zone (es handelte sich um den Honig 1612) in der untersten Aluminiumoxydschicht bei allen Honigen mindestens eine gelbe Zone, bei einzelnen Honigen eine gelbe und an sie anschließend eine gelborange bis orangene Zone, der wiederum eine hellgelbe Schicht folgte.

Im ultravioletten Licht der Quarzlampe besehen, ergaben sich für die einzelnen Chromatogramme die in Tabelle VIII auf Seite VII wiedergegebenen Bilder.

Bei den Honigen 1613, 1612 und 1640 zeigte sich unter der Quarzlampe eine die ganze Zuckerschicht ausfüllende schmutzigrosa — violette fluoreszierende Zone, in der mittleren Calciumcarbonatschicht eine hellgelb fluoreszierende Zone und in der unteren Aluminiumoxydschicht bei fast allen Honigen zunächst eine hellgelb fluoreszierende Zone, die abgelöst wurde von einer schmalen, gelb fluoreszierenden, auf welche wiederum eine tieforangene weniger fluoreszierende Zone folgte. Diese letztere orange Zone war gerade bei den Blatthonigen 1612 und 1613 sehr intensiv ausgeprägt.

Die bei den einzelnen Honigen (Blatthonigen) in der oberen Zuckerschicht aufgetretene Rosa-Fluoreszenz läßt auf die Anwesenheit von Chlorophyllen in diesen Honigen schließen, während die gelbe Fluoreszenz in der mittleren Calciumcarbonatschicht auf die Anwesenheit von Xantophyll hinweist und die gelb bezw. orange fluoreszierenden Zonen in der unteren Aluminiumoxydschicht das Vorhandensein von Carotinoiden erweisen.

2. Die Chromatogramme wässeriger Honiglösungen.

a) Arbeitsgang.

Zur chromatographischen Untersuchung der Honiglösungen wurden Uviolröhren von 200 mm Länge und 13 mm Durchmesser benützt und diese zunächst mit einer ca. 15 ccm hohen Adsorptionsschicht begeben. Als Adsorptionssubstanz diente zu diesen Versuchen Aluminiumoxyd, wasserfrei nach Brockman („Merck"). Durch diese Adsorptionsschicht wurden zuerst etwa 25 ccm mit Kohle filtriertes Wasser durchgesogen und anschließend dann 30 ccm einer 5%igen kalthergestellten mit Talkum geklärten Honiglösung. Eluiert wurde mit 20—25 ccm einer n/10 Natronlauge, welche mit einem mit Kohle gefiltertem Wasser frisch hergestellt worden war. Nach mehreren Versuchen mit anderen Eluierungsflüssigkeiten, wie reines Wasser von 45°, Wasser-Alkohol-Gemisch und anderen, erschien hierzu die n/10 Natronlauge am geeignetsten zu sein, d. h. eine Auseinanderziehung der Zonen (Eluierung) am günstigsten zu gestalten.

Die Röhren wurden längere Zeit zur Trocknung beiseitegelegt und dann unter der Quarzlampe besehen.

b) Die Versuchsergebnisse und deren Erläuterung.

Bei der Besichtigung der Chromatogramme im ultraviolettem Licht ergaben sich die in Tabelle IX auf S. XII aufgezeichneten Bilder.

Zu Vergleichszwecken wurde auch eine Standardmelanoidinlösung (10 Tropfen einer 0,4 %igen Lösung Standardmelanoidin auf 100 ccm Wasser) unter gleichen Bedingungen wie oben beschrieben chromatographiert. Es zeigte sich, daß ein absolut sicherer Nachweis von Melanoidinen in Honigen mit Hilfe der Chromatographie nicht möglich ist. Einerseits ist der Einfluß der Schmutzstoffe, die im Honig enthalten sind, und ebenso der Blattfarbstoffe zu groß, andererseits ist das Verhalten der Melanoidine im ultravioletten Licht wenig charakteristisch und bietet wenig Anhaltspunkte für einen eindeutigen Nachweis desselben in unbekannten Lösungen. Nach C. Enders und K. Theis[31]) soll, Standardmelanoidin in wässeriger Lösung im ultravioletten Licht eine violette Fluoreszenz aufweisen. Diese violette Fluoreszenz kann jedoch wenig charakteristisch sein.

Charakteristisch für die Melanoidine erschien vielmehr in der Mitte des Standardmelanoidin-Chromatogramms eine nicht fluoreszierende, braune bis gelbbraune Schicht, die zwischen zwei schmutzig-violetten ausgedehnteren Schichten liegt (siehe Tabelle IX auf S. VIII). Es fiel auf, daß diese gelbbraune bis braune Schicht zum größten Teil auch in der Mitte der Chromatogramme von Blatthonigen vorzufinden war und zwar schloß sie sich hier an eine violett oder lila bis dunkellila fluoreszierende obere Schicht an. Bei den Chromatogrammen der Blütenhonige und Zuckerfütterungshonige war die braungelbe bis braune Schicht nicht vorzufinden. Die Chromatogramme der Blatthonige zeigten im mittleren Teil auch meist eine etwas schmale hellgelb- bis gelblichweiß fluoreszierende Schicht auf, die auf die Anwesenheit von Blatt- und Blütenfarbstoffen, wie Carotinoiden, Xanthophyll zurückzuführen sein dürfte.

IV. Spektrographische Untersuchungen in der Honiganalyse.

1. Voruntersuchungen.

Der Einfluß der Hauptbestandteile des Honigs auf die Ultraviolett-Absorption.

Bei der Untersuchung der Hauptbestandteile des Honigs hinsichtlich ihres Einflusses auf die ultraviolette Absorption ergibt sich folgendes:

a) Wasser: Der Wassergehalt des Honigs liegt nach den eigenen Untersuchungen (siehe Tabelle II auf S. II) im Durchschnitt zwischen 10—21%. Die ultraviolette-Absorption des Wassers ist in den mit den zur Verfügung stehenden Geräten meßbaren Gebiet vernachlässigbar klein. Dies könnte für die Nachweisbarkeit der Honigfälschungen von einiger Bedeutung sein. Besitzt der Honig entweder infolge seiner Unreife oder infolge Verfälschung einen zu hohen Wassergehalt, so vermindert dieses Wasser die Adsorption sehr stark.

b) Zucker: Das wichtigste Bestandteil des Honigs ist der Invertzucker welcher bei den untersuchten Proben (siehe Tabelle II auf S. II) 51—79% ausmacht. Der Invertzucker des Honigs enthält jedoch nicht gleiche Teile Glykose und Fruktose, sondern der Fruktosegehalt ist mit Ausnahme einiger Blütenhonige höher als der Glykosegehalt. Im Gegensatz z. P. Niederhoff[49]) und Stitz und Koczkas[50]) gelang es nicht, eine Ultraviolett-Absorption der Glykose spektrographisch nachzuweisen. Dieser Befund dürfte im Einklang stehen mit den Untersuchungsergebnissen von V. Henri und S. A. Schou, wonach reine Glykose nur in den äußersten, mit den zur Verfügung stehenden Geräten nicht mehr meßbaren Ultraviolett-Gebieten (unterhalb 2210 A) sehr schwach konti-

---

49) Niederhoff, P.: Spektrographische Untersuchungen an Kohlehydraten. Zschr. f. physiol. Chem. **165** S. 130ff. (1927).

50) Stitz, J. und Koczkas, J.: Die Ultraviolett Adsorption des Honigs, ZUN. **60** S. 420—25 (1930).

nuierlich absorbiert[51]). Es ist hierbei zu bemerken, daß sowohl Niederhoff, wie auch Stitz und Koczkas unter anderen Versuchsbedingungen und mit anderen Apparaten arbeiteten. Letztere benutzten zu ihren Untersuchungen ein Judd-Lewis'sches Spektrophotometer in der Kombination mit einem Hilger'schen mittelgroßen Quarzspektrographen[52]). Die letztgenannten Autoren stellten für eine 40%ige Glykoselösung ein Absorptionsmaximum von log. ε =[53]) 0,9777-3 bei einer Wellenlänge von λ = ca. 2780 Å fest.

Die Absorption der Fruktose ist viel größer als die der Glykose. Stitz und Koczkas fanden für eine 4%ige Fruktoselösung ein Absorptionsmaximum von log. ε = 0,9542-2 bei einer Wellenlänge von λ = ca. 2780 Å. Die eigenen Spektrogramme für eine 50%ige Fruktoselösung zeigten ein Absorptionsmaximum derselben von log. ε = 0,605 bei einer Wellenlänge von λ = 2,700 Å (s. Tabelle X auf S. X).

Bei der spektrographischen Untersuchung des Disaccharides Saccharose (Glykose + Fruktose), welches in den untersuchten Honigen zu 0—14,5% vorhanden war, konnte die Beobachtung gemacht werden, daß ihre Absorption im Gegensatz zu der ihrer Komponenten verschwindend klein ist, sodaß es wiederum nicht möglich war, ein Absorptionsbild zu erhalten. Stitz und Koczkas allerdings geben für eine 50%ige Saccharoselösung ein Absorptionsmaximum von log. ε = 0,6335—3 bei einer Wellenlänge von λ = 2750 Å an. Niederhoff konnte eine Absorption der Saccharose für ultraviolettes Licht nur in ganz geringem Maße am kurzwelligen Ende feststellen.

---

51) V. Henri und S. A. Schou: Zur Frage des spektrographischen Untersuchungen an Kohlehydraten im Ultraviolett. Zschr. f. physiol. Chem. **174** S. 295—299 (1928).

52) Vgl. Journ. Roy. Soc. of Arts 1921, S. 806. NB.! Eine Abbildung dieses Apparates ist in der unter Anm. 48 bezeichneten Arbeit der beiden ungar. Autoren zu finden.

53) = Absorptionskoeffizient.

Nach Niederhoff entspricht dies der Tatsache, daß im Rohrzuckermolekül keine Aldehydgruppe vorhanden ist.

Ebenso wie bei der spektrographischen Untersuchung von Rohrzuckerlösungen gelang es auch nicht, für die Melecitose ein Absorptionsbild zu erhalten. Eine spektrographische Untersuchung der Melecitose durch andere Autoren in der Literatur konnte nicht vorgefunden werden.

c) Dextrin: Die Absorption des Dextrins[54]), welches nach den eigenen Untersuchungsergebnissen bis zu 12% im Honig vorhanden ist, ist, wie auch Stitz und Koczkas feststellten, sehr groß. Die genannten Autoren fanden für eine 0,5%ige Dextrinlösung ein Absorptionsmaximum von log. $\varepsilon = 0{,}3483$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 2800$ Å.

Im Zuge der eigenen Arbeit wurde für eine 3,7%ige Dextrinlösung ein Absorptionsbild erhalten, welches ein Absorptionsmaximum von log. $\varepsilon = 0{,}384$ bei einer Wellenlänge zwischen $\lambda = 2700$ und 2800 Å zeigt. (S. Tabelle XI auf S. XI).

d) Der Arbeitsgang für die angeführten spektrographischen Untersuchungen des Honigs war kurz folgender: Nachdem durch einige orientierende Aufnahmen die geeignete Konzentration der Lösungen der fraglichen Stoffe ermittelt worden war, wurden von diesen Lösungen in 16 Schichtdicken von 10 cm bis 0,316 cm die Aufnahmen getätigt. Da es sich jeweils um wässerige Lösungen handelte, diente als Vergleichslösung stets Wasser. Bei allen Aufnahmen wurde 90 sec. lang belichtet; die Sektorstellung betrug 5% Lichtdurchlaß.

2. Die Absorptionsspektrogramme von Blatt- u. Blütenhonigen.

a) Vorbemerkungen.

In der Literatur konnten nur bei Stitz und Koczkas Absorptionsspektren von Honiglösungen gefunden

54) Die starke Absorption des Dextrins ist insoferne interessant, als Dextrin bei der Hydrolyse Glykose liefert, deren Absorption im Vergleich zu der des Honigs, wie noch gezeigt werden wird, sehr gering ist.

werden, und zwar untersuchten die genannten Autoren ungarische Blüten- und Blatthonige. Sie stellten ein einheitliches Absorptionsmaximum für alle untersuchten Honige bei Wellenlängen von λ = ca. 2600 Å (log. $\varepsilon \approx$ 0,14). Sie wiesen auch nach, daß Zusatz von Saccharose zu Honiglösungen die Absorptionsfähigkeit derselben beachtlich vermindert.

b) Arbeitsgang.

Durch Uebersichtsaufnahmen wurde zunächst für die einzelnen Blatt- und Blütenhonige die notwendige Konzentration festgestellt. Zu dieser Orientierung wurde ein Baly-Rohr benützt. Bei Blatthonigen waren Konzentrationen zwischen 1,5 und 5% notwendig, bei Blütenhonigen solche von 5—10,25%. Eine Ausnahme machte hierbei der Honig 1856, dessen 0,5%ige Lösung schon eine Absorption ergab. Bei den Zuckerfütterungshonigen war eine Konzentration zwischen 3 und 8% notwendig.

Sämtliche Lösungen von Schleuderhonigen wurden kalt hergestellt, während die Wabenhonige aus den Waben in auf 30 bis 35 Grad erwärmtem Wasser gelöst wurden. Die Honiglösungen wurden doppelt filtriert, nicht geklärt. Sofort nach der Filtration wurde mit der Aufnahme begonnen.

Die Belichtungszeit betrug durchschnittlich 90 sec. Aufgenommen wurden die Lösungen in jeweils 16 Schichtdicken, bei einer Sektorstellung von 5% Lichtdurchlaß.

c) Die Versuchsergebnisse und deren Erläuterung.

Die Daten der spektrographischen Bestimmungen der einzelnen Honiglösungen sind in den Tabellen XIIIa bis XIIIo auf S. XII bis XVIII aufgezeichnet. Außerdem sind in Tabelle XII auf Seite XI die Daten der maximalen Absorption des ultravioletten Lichtes der untersuchten Honiglösungen zusammengefaßt.

Trotz der verschiedenartigen Zusammensetzung der

Honige sind die Absorptionskurven desselben mit einigen Ausnahmen unter sich sehr ähnlich. Das Maximum der Absorption kulminiert bei den Blatthonigen um die Wellenlängen λ = ca. 2600 bis 2700 Å, bei den Blütenhonigen um die Wellenlängen λ = ca. 2600 Å.

Will man die Absorptionskurven der Honige aus deren Zusammensetzung konstruieren, so wird die erhaltene Kurve mit der Absorptionskurve nicht zusammenfallen. Außer den oben genannten Hauptbestandteilen besitzt der Honig, wie unter I und II des Teiles C dieser Arbeit gezeigt, quantitativ zwar geringe, aber mit Rücksicht auf die Absorption sehr wichtige Bestandteile nämlich Eiweißstoffe, Farbstoffe und Mineralstoffe. Der Gehalt an Eiweißstoffen beträgt nur einige Zehntel Prozent.

Quantitativ sind die in den Honigen vorhandenen Eiweißstoffe bekannt (siehe Tabelle VI auf Seite IV). Qualitativ sind sie aber noch nicht ganz definiert. Die verschiedenen Eiweißstoffe haben sehr verschiedene Absorption, was auch in der Absorption des Honigs deutlich merkbar ist. Auch die Farbstoffe üben einen großen Einfluß auf die Absorption des Honigs aus (s. unten). Bei der Veraschung des Honigs bleiben Verbindungen von Eisen, Mangan, Calcium, Kalium, Natrium, Phosphor, Chlor, Silicium zurück. Von vielen dieser Elemente wissen wir aber nicht, in welchen organischen oder unorganischen Verbindungen sie im Honig vorkommen. Jedenfalls steht fest, daß auch sie nicht ganz ohne Einfluß auf die Absorption des Honigs bleiben.

Kurz zusammengefaßt, kann der Schluß gezogen werden, daß normale natürliche Honige eine selektive Absorption zeigen. Die Absorption erweist sich gegen jeden künstlichen Eingriff als empfindlich, sodaß man eine Honigfälschung in der Abweichung in der Absorption leicht feststellen kann.

3. Die zu Vergleichszwecken hergestellten Absorptionsspektrogramme.

a) Spektrogramm einer Standardmelanoidinlösung.

Zur Prüfung der Einwirkung der Melanoidine als wesentliche Bestandteile der Honigfärbung auf die Absorption der Honiglösungen wurde zunächst das Spektrogramm einer 0,02%igen kalt bereiteten Standard-Melanoidinlösung aufgenommen.

Die Darstellung erfolgte nach Angaben von C. Enders und K. Theis[31]). 100 g Glykokoll und 400 g Glykose wurden mit 600 ccm Wasser versetzt und 10 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Schon nach kurzem Erwärmen trat eine Gelbfärbung auf, die sich nach kurzer Zeit zu einem dunklen Rotbraun vertiefte. Nach Beendigung der Reaktion erstarrte der flüssige, vikose Kolbeninhalt beim Abkühlen zu einer gelatineartigen Masse. Diese Gallerte wurde nach möglichst weitgehendem Zerdrücken mittels eines Pistills mit der mehrfachen Menge Alkohol auf der Maschine geschüttelt und anschließend abzentrifugiert bzw. abgesaugt. Nach zweimaligem Wiederholen dieses Dehydratisierungsvorganges — einmal mit Alkohol und dann mit Aceton — wurde das jetzt körnig gewordene Melanoidin mit Aether verrührt, abgesaugt und im Vakuum von den letzten Resten organischer Flüssigkeit befreit.

Zur Aufnahme des Spektrogramms der 0,02%igen Standardmelanoidinlösung wurde jeweils 90 sec. belichtet. Die Sektorstellung betrug wiederum 5%.

Die Standardmeladoinlösung zeigte ein Adsorptionsmaxium von log. $\varepsilon = -0{,}046$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 2900$ Å. (Siehe Tabelle XIVa auf S. XIX).

b) Spektrogramme von mit Kohle entfärbten Blatt- und Blütenhoniglösungen.

Zu Vergleichszwecken wurden weiterhin die Absorptionsbilder von mit Kohle entfärbten Blatt- und Blüten-

honiglösungen hergestellt. Zur Entfärbung der Lösung wurde gepulverte Aktivkohle Merck verwendet. Die Belichtungsdauer betrug 90 sec., die Sektorstellung 5%. Die Lösungen wurden vor der Aufnahme wiederholt filtriert[55]).

Die Absorptionsbilder dieser entfärbten Honiglösungen unterschieden sich wesentlich von denen der nicht entfärbten. (S. Tabelle XVa auf S. XX und Tabelle XVc auf S. XXI). In vielfach stärkerer Konzentration konnte das Absorptionsmaximum der entfärbten Blatthoniglösungen nicht in den Bereich der Aufnahmen gebracht werden. Nur das Spektrogramm einer 20%igen entfärbten Blütenhoniglösung (Honig Nr. 1828) wies bei einer Wellenlänge von λ = etwa 2615 Å ein Absorptionsmaximum von log. ε = etwa 0,004 auf. (Siehe Tabelle XVe auf S. XXII).

c) Absorptionsbilder zuerst mit Kohle entfärbter und dann mit Standardmelanoidinlösung nachgefärbter Blatt- und Blütenhoniglösungen.

Zu Vergleichszwecken wurden außerdem mit Kohle entfärbte Honiglösungen mit 10 bzw. 5 Tropfen einer 0,4%igen Standardmelanoidinlösung nachgefärbt und dann spektroanalytisch untersucht. Die Farbintensität dieser Lösungen war gleich derjenigen der natürlichen, nicht entfärbten Honiglösungen in gleicher Konzentration. Die Belichtungsdauer betrug wiederum 90 sec., die Sektorstellung 10%. Es wurde darauf geachtet, daß die Konzentrationen der verwendeten Lösungen ebenfalls gleich waren denen der spektralanalytisch untersuchten normalen und nicht entfärbten Honige.

55) Um eine Veränderung der Absorption von mit Kohle entfärbten Honiglösungen durch Klärung mittels Aluminiumoxyd festzustellen, wurden mit Kohle entfärbte Honiglösungen mit stärkeren Konzentrationen (ca. 20%) mit einer Aufschwemmung von Aluminiumoxyd in Wasser 1 : 1 geklärt und wiederholt filtriert. Die Spektrogramme dieser entfärbten und geklärten Honiglösungen zeigten keinerlei Unterschiede gegenüber denen der nur entfärbten und nicht geklärten Lösungen.

Das hierbei erhaltene Spektrogramm einer 1,5%igen Lösung des Honigs Nr. 1613 zeigte ein Absorptionsmaximum von log. $\varepsilon = 0{,}254$ bei einer Wellenlänge von λ = ca. 2500 Å; das einer 10,2%igen Lösung des Honigs Nr. 1828 wies ein Maximum der Absorption bei der Wellenlänge von $\lambda = 2650$ Å auf (log. $\varepsilon = 0{,}054$). Beide Absorptionsbilder sind nicht annähernd den Bildern der normalen Honiglösungen bei gleichen Konzentrationen ähnlich. (S. Tabelle XVb auf S. XX und Tabelle XVf auf S. XXII).

d) Das Spektrogramm einer Standardsiruplösung.

Schließlich wurde noch eine Lösung eines Standardsirups spektralanalytisch untersucht, der ungefähr in adäquater Zusammensetzung die in dem Honig vorkommenden Kohlehydrate enthielt. Zur Herstellung wurden für die einzelnen Kohlehydratmengen die Durchschnittswerte der Kohlehydrate der untersuchten Blatt- und Blütenhonige zugrundegelegt (siehe Tabelle II auf S. II). Die Bereitung des Standardsirups geschah auf folgende Weise: 30 g Glykose, 45 g Fruktose, 15 g Saccharose, 8 g Melecitose und 15 g Dextrin wurden in einer Reibschale fein verrieben und 25 ccm Wasser zugegeben. Die Lösung erfolgte auf dem Wasserbade bei etwa 40° und war nach ungefähr einer Stunde erfolgt.

Der erhaltene Sirup war klar, etwas gelblich und zähflüssig.

Eine 20%ige Lösung dieses Standardsirups wurde mit Kohle entfärbt, wiederholt filtriert und dann spektrographiert. Die Belichtungsdauer betrug 90 sec., die Sektorstellung 5%.

Das Absorptionsmaximum dieser Standardsiruplösung lag bei einer Wellenlänge von $\lambda = 2700$ Å (log. $\varepsilon = 0{,}284$). (Siehe Tabelle XVIa auf S. XXIII).

e) Die Spektrogramme mit Standardmelanoidinlösung nachgefärbter, zunächst mit Kohle entfärbter Standardsiruplösungen.

Von mit Kohle entfärbten Standardsiruplösungen wurden eine 2,5%ige, eine 5%ige und eine 10%ige Lösung mit 10 Tropfen einer 0,4%igen Standardmelanoidinlösung nachgefärbt und spektralanalytisch untersucht. Hierbei wurde jede Aufnahme 90 sec. lang belichtet, die Sektorstellung betrug jeweils 5%.

Die 2,5%ige nachgefärbte Lösung wies eine maximale Absorption von log. $\varepsilon = 0{,}034$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 2700$ Å, die 5%ige nachgefärbte Standardsiruplösung ein Absorptionsmaximum von log. $\varepsilon = 0{,}344$ bei einer Wellenlänge von $\lambda =$ etwa 2950 Å auf und die 10%ige nachgefärbte Standardsiruplösung absorbierte maximal bei einer Wellenlänge von ca. 2750 Å (log. $\varepsilon = 0{,}214$). (Siehe Tabelle XVIb bis XVId auf S. XXIII bis XXIV).

f) Erläuterung zu den Ergebnissen der spektralanalytischen Untersuchung der zu Vergleichszwecken hergestellten verschiedenartigen Lösungen.

Die Spektrogramme von mit Kohle entfärbter und mit Standardmelanoidinlösung nachgefärbten Blatt- und Blütenhoniglösungen, von Standardmelanoidinlösung, von entfärbten und mit Standardmelanoidinlösung nachgefärbten Honiglösungen usw. sollten im allgemeinen dem einen Zwecke dienen, den Einfluß der Melanoidine auf die Absorption der Honiglösungen auf die dem Kohlehydratgehalt der Honige entsprechend imitierten Standardsiruplösung festzustellen. Die Tatsache, daß die Mannigfaltigkeit der auf die Absorption einwirkenden Kompenenten sehr groß ist und fernerhin schon die kleinste und kaum beachtete Aenderung der Versuchsbedingungen eine spürbare Einwirkung auf die Absorption derselben ausübt, zwingen zu der Ansicht, daß aus den Ergebnissen der zu Ver-

gleichszwecken angestellten Untersuchungen eindeutige Folgerungen kaum gezogen werden können.

Festzustellen ist jedenfalls, daß beim Vergleich der mit Kohle entfärbten Blatt- und Blütenhoniglösungen mit den nicht entfärbten Honiglösungen die Entfärbung der Honiglösungen auf die Absorption des ultravioletten Lichtes derselben einen wesentlichen Einfluß ausübt. Die Absorptionsfähigkeit nicht entfärbter Honige ist sichtlich größer, ebenso wie die mit Standardmelanoidin nachgefärbter, zunächst entfärbter Honiglösungen. —

Bei Gegenüberstellung der Spektrogramme der entfärbten Standardsiruplösung und jener mit Standardmelanoidinlösung nachgefärbter Standardsiruplösungen ist ebenfalls zu erkennen, daß der Melanoidinfärbung eine nicht unwesentliche Einwirkung auf die Absorption der Siruplösungen zukommt.

Aus diesen beiden Feststellungen dürfte schon der Schluß gezogen werden können, daß nicht den in den Honigen vorhandenen Kohlehydraten allein die mehr oder minder charakteristische Absorption des ultravioletten Lichtes zu verdanken ist, nicht auch im besonderen Maße den Mineralstoffen und dergl., sondern wohl mit in erster Linie den Trägern des gelben, gelbbraun bis braunen Farbstoffes der Honige, den Melanoidinen.

D. Zusammenfassung und Schlußfolgerung.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit können zusammenfassend folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Der Zweck der Arbeit, neuere Methoden mit Erfolg in der Honiganalyse zur Verbesserung derselben einzuführen, kann als erreicht angesehen werden. In einzelnen ist hierzu festzustellen:

2. Die Kolorimetrie (Stufenphotometrie) erwies sich infolge ihrer vielseitigen Verwendbarkeit als vor allem wertvoll für die Bestimmung der Honigfarbe, d. h. der Honigfarbstoffkonzentration und stellt im Gegensatz zu

älteren Farbmeßmethoden eine elegante und einfache Arbeitsweise dar.

3. Ihre weitere Verwendung zur Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes und des Aminosäurestickstoffgehaltes der Honige erwies sich ebenfalls als sehr zweckmäßig und im letzteren Falle als unentbehrlich.

4. Bei den Versuchen der Differenzierung der Honigfarbstoffbestandteile leistete die Chromatographie, vor allem bei der Trennung der in den Honigen enthaltenen Blatt- und Blütenfarbstoffe gute Dienste.

5. Die in den Honigen vermuteten Melanoidine sind mit Hilfe der Chromatographie nicht eindeutig zu bestimmen.

6. Die Spektrographie erwies sich für die Honiganalyse als nicht unentbehrlich. Die im Laufe der Arbeit aufgenommenen Honigspektrogramme und Vergleichsspektrogramme ließen, besonders was die Aufklärung der Honigfarbstoffe anbelangt, eindeutige Schlüsse nicht zu.

7. Die Bedeutung der Spektrographie für die Honiganalyse liegt mehr in der Möglichkeit der Erkennung von Honigbeimischungen, besonders von Saccharosezusatz, die jedoch durch rein chemische Methoden ebenso sicher und auf einfachere Weise festgestellt werden können.

8. Beim Vergleich der Spektrogramme normaler und entfärbter Honiglösungen und mit Standardmelanoidin nachgefärbter, zunächst mit Kohle entfärbter Honiglösungen läßt sich schließlich noch der Schluß ziehen, daß die Absorption des ultravioletten Lichtes durch Honiglösungen wesentlich beeinflußt wird und durch deren Gehalt an verschiedenartigen Farbstoffen, unter denen wiederum den Melanoidinen eine große Bedeutung zugesprochen werden muß.

9. Was die chemische Natur der Honigfarbstoffe anbelangt, so steht fest, daß die Honigfarbe bedingt wird durch das Zusammenwirken verschiedenartigster Farbstoffkomponenten.

10. Der Nachweis von Blatt- und Blütenfarbstoffen

wie Chlorophyll, Carotinoiden und Xanthophyll, kann als gelungen betrachtet werden. Ihre Mitbestimmung bei der Farbbildung der Honig dürfte jedoch als gering angesehen werden.

11. Als Hauptfarbstoffkomponente des Honig müssen die Melanoide gelten.

12. Die Tatsache der Steigerung des Gesamtstickstoff- und Aminosäurenstickstoffgehalts mit der Intensivierung der Honigfarbe vom hellen Wasserklar bis zum tiefen dunkelbraun geben Anlaß zu der Annahme, daß die verschieden starke Bildung von Melanoidinen den Farbunterschied der Honige bedingt.

13. Ein direkter Nachweis der Melanoidine mit den bisher üblichen Reagenzien ist wegen der störenden Einwirkung der Kohlehydrate nicht möglich.

F. Tabellen.

Tabelle I. Herkunftsliste der untersuchten Honige.

Honig-Nr.	Imker	Quellen	Trachtzeit	Farbe	Eigenschaften
1587	Tschofenig, St. Peter bei Graz	Fichte, wenig Lärche	Juni 1936	gelbbraun	zäh, schwer schleuderbar, Wabenh. im Inst. gesch.
1588	Hödl, Wien IX, Schneeberg, nö. Voralpengeb.	Fichte, Lärche	Juni, Mitte Juli 36	dunkelgelb, bräunlich	nicht schleuderbarer Wabenhonig
1598	Hörhager, Mürzzuschlag Steiermark	Fichte, Lärche, Tanne, Föhre, Hederich	Juli-August 1936	dunkelbraun körnig	nicht oder nur teilweise schleuderb., viel Seimh.
1603	Fähnrich, Guggenbach NOe.	Fichte, Lärche, Föhre	Juni-Juli 1936	mittelbraun	zähflüssig
1612	Haberl, Wien XII	Fichte, Lärche, Tanne	Juni-Juli 1936	mittelbraun	nicht schleuderb. Wabenh.
1613	Tschofenig, Graz Standort: Pernegg Steiermark	Fichte, Lärche	Juni-Juli 1936	dunkelbraun	nicht schleuderbarer Wabenhonig
1640	L. Malinsky, Pischen, Oberschlesien	Weißklee	Juni-Juli 1936	gelb	zäher Schleuderhonig
1768	Vetter, Oberammergau	Hederich, Klee, Obst	Juni-Juli 1938	hellgelb	zäher Schleuderhonig
1820	Söldner, Chemnitz Zintzendorffstr. 10	Rotklee	Juni-Juli 1938	gelb	zäher Schleuderhonig
1828	G. Böttger, Neuschönberg b. Schönberg in Holst.	Rotklee	Juni-Juli 1938	gelblichweiß	zäher Schleuderhonig (Vortr.: Buchweizenh.)
1834	H. Hupfeld, Altenritte b. Kassel	Rotklee	Juni-Juli 1938	gelblichweiß	zäher Schleuderhonig
1856	Ortsfachgruppe Imker Neuköln	Ueberhitzter Heidehonig m. Einsch. v. Hornschot. u. Weißklee u. sehr gering. Beimg. v. Ausl. Hon.	Erntejahr 1938	gelb	zäh. Wahrscheinl. durch Auspressen gewonnen. NB! Keine Diastase
1900	Pachmeyer, Feilenbach	Zuckerfütterungshonig	Erntejahr 1939	gelbbraun	zähflüssiger Schleuderh.
1907	H. Hupfeld, Altenritte b. Kassel	Vorw. Blatthonig m. Einschl. v. Weißklee. Rotkleeanteil sehr gering	Juni-Juli 1939	braun	zähflüssiger Schleuderh.
4158 (1911)	Harder, Kellinghusen Schlesw. Holst.	Mischhonig	Ernte 1939	gelbbraun	zähflüssiger Schleuderh.

Tabelle II. Ergebnisse der chemischen Untersuchung.

Honig-nummer	Extraktgehalt in % aus spez. Gew. u. Dichte	Extraktgehalt in % aus der Refraktion	Gehalt an Invertzucker in %	Gehalt an Glykose in %	Gehalt an Fructose in %	Gehalt an Saccharose in %	Gehalt an Melecitose in %	Gehalt an Dextrinen in %	Summe der Kohlehydr. in %	Verhältniszahl 100 (Fructose: Glykose	Fructose Prozente 100 (Fructose: Extrakt)	Gehalt an Eiweißstoff. in %
1587	88,45	87,45	51,77	20,42	31,35	6,36	22,21	4,16	85,00	153,5	35,4	-****)
1588	87,80	86,85	54,02	22,16	31,86	11,04	6,16	12,34	83,56	143,8	36,3	-****)
1598	85,35	85,58	58,00	24,78	33,22	3,91	20,24	1,13	83,28	134,1	38,9	2,0
1603	81,40	81,20	55,75	24,32	31,43	14,57	0	10,93	81,25	129,2	38,6	1,65
1612	86,50	85,89	53,02	21,16	31,86	4,83	23,86	3,07	84,76	150,6	36,8	2,08
1613	89,65	86,28	51,87	21,97	29,90	9,14	9,38	9,92	80,31	136,1	33,3	2,66
1640	83,18	81,59	70,53	38,43	32,12	2,11	0	5,92	78,56	82,5	38,6	0,64
1768	83,65	83,35	78,52	35,21	43,31	0,34	1,18	3,95	83,99	123,0	31,8	0,54
1820	82,97	82,61	79,91	42,74	37,17	1,56*)	0**)	-***)	81,47	96,1	46,6	1,65
1828	83,42	81,16	78,72	40,61	38,11	0,65*)	0**)	-***)	79,37	98,7	47,0	1,02
1834	82,94	81,82	78,37	39,92	38,45	0,105*)	0**)	-***)	78,47	96,3	42,7	0,59
1856	79,56	82,13	64,93	27,67	37,26	10,66	0	3,95	83,99	123,0	51,8	0,72
1900	82,63	81,67	67,25	31,10	36,15	6,25*)	0****)	-****)	—	116,2	43,6	1,73
1907	86,21	84,13	59,67	24,37	35,30	8,71	10,67	2,38	81,43	144,8	51,7	1,81
4158 (1911)	79,68	78,27	69,75	30,34	39,41	1,25*)	0****)	-****)	—	129,8	49,4	1,69

*) Errechnet nach der Formel $S = 0{,}95\ (R_2 - R_1)$.

**) Melicitose wurde als nicht vorhanden angenommen.

***) Die Dextrine wurden nicht quantitativ bestimmt bzw. errechnet, da die qualitative Prüfung negativ war.

****) Nicht geprüft bzw. errechnet wegen Materialmangels.

Tabelle III.

Spezifische Drehung der Honiglösungen.

Honignummer	Spezifische Drehung (in Grad)
1587	+2,85
1588	+2,62
1598	+1,86
1603	+2,59
1612	+4,08
1613	+3,58
1640	—0,43
1768	+2,52
1820	—,052
1828	—,071
1834	—,037
1856	+1,08
1900	+0,51
4158 (1911)	+2,65
1907	+1,38

Tabelle IV.

Ordung der untersuchten Honige nach deren Farbton.

Je 5 g Honig gelöst in 95 g Wasser ergaben folgende Farbenstufen:

Lfd. Nr.	Durchlässigkeitswert (S_{48})	Honig-nummer	Farbton
1	87	1834	wasserfarben
2	75	1640	weißgeb, fast wasserfarben
3	73	1828	sehr hellgelb
4	69	1768	gelblich
5	67	1856	gelblich
6	65	1820	gelb
7	64	4158 (1911)	gelb
8	59	1900	gelb
9	47	1907	gelbbraun
10	34	1603	gelbbraun
11	23	1598	rotbraun
12	21	1587	braun
13	20	1588	braun
14	17	1612	braun
15	3	1613	braun (dunkel)

Tabelle V.

Die kolorimetrische Bestimmung der Honigfarben. Ergebnisse der stufenphotometrischen Messungen der Farbintensität der untersuchten Honiglösungen.

Nr. d. Honige	Benutzte Filter (S_{72} S_{57} S_{50} S_{48} (Absorption in %)				optischer Schwerpunkt der Filter S_{72}	S_{57}	S_{50}	S_{48}
1640	9	5	9	25	720	570	500	450
1768	17	18	22	31				
1834	1	5	7	13				
1828	10	9	14	27				
1598	33	41	46	77				
1856	30	24	26	33				
1820	30	25	27	35				
1588	17	30	51	80				
4158 (1911)	18	16	26	36				
1900	19	17	30	41				
1587	25	36	55	79				
1612	29	39	62	83				
1613	15	45	77	95				
St. Melanoidisinlösung*)	21	39	68	92				
1907	20	29	42	53				
1603	23	31	47	66				

*) 10 Tropfen einer 0,4%igen Standardmelanoidinlösung in 100 ccm Wasser.

Tabelle VI.

Ergebnisse der Untersuchungen der Honige auf ihren Gesamtstickstoff = (Eiweißgehalt).

Honig Nr.	Einwaage in gr	D = Durchlässigkeitswert	NH_3 in %	Gesamtstickstoff in %	Eiweißstoffe in %**)	Farbstufe siehe Tab. IV
1834	1,0358	32,4	0,1205	0,09	0,59	1
1640	1,0015	31,0	0,1263	0,10	0,64	2
1828	1,0080	15,5	0,2001	0,16	1,02	3
1768	1,0294	36,3	0,1093	0,08	0,54	4
1856	1,0037	26,8	0,1421	0,116	0,73	5
1820	1,0130	8,5	0,2644	0,217	1,65	6
4158 (1911)	0,5009	21,6	0,3299	0,27	1,60	7
1900	0,5052	20,5	0,3382	0,277	1,73	8
1907	0,5006	17.6	0,3741	0,305	1,81	9
1603	0,5180	21,2	0,3228	0,26	1,65	10
1587*)	—	—	—	—	—	11
1598	1,0165	2,5	0,3912	0,32	2,00	12
1588*)	—	—	—	—	—	13
1612	1,0003	2,3	0,4067	0,33	2,08	14
1613	0,5005	9,0	0,5198	0,42	2,66	15

*) Diese Honige wurden wegen Materialmangels nicht auf Gesamtstickstoff-(Eiweiß-)gehalt untersucht.

**) Der Gesamteiweißwert wurde errechnet durch Multiplikation des Gesamtstickstoffwertes mit dem üblichen Faktor 6,25.

Tabelle VIa.

Eichtabelle der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit eines mit Nesslers Reagens gefärbten NH_4Cl-Lösung, die pro 101 ccm steigende Mengen (von 0 bis 0,4 mg) an NH_3 enthält nach C. Urbach (s. Anm. 39), gemessen gegen die Kompensationslösung. Filter S_{13}, Schichtdicke 30 mm.

mg NH_3		Extinktionskoeffizient ε	
0,02	0,22	0,07	0,88
0,04	0,24	0,16	0,96
0,06	0,26	0,24	1,04
0,08	0,28	0,32	1,12
0,1	0,3	0,40	1,20
0,12	0,32	0,48	1,28
0,14	0,34	0,56	1,36
0,16	0,36	0,64	1,44
0,18	0,38	0,72	1,52
0,2	0,4	0,80	1,60

Tabelle VIb.

Eichtabelle der negativen Logarithmen der Durchlässigkeitswerte einer mit Nesslers Reagens gefärbten, gemäß der Ausführungen auf Seite 29 u. 30 zubereiteten NH_4Cl-Lösung, die pro 101 ccm steigende Mengen (von 0 bis 0,4 mg) an NH_3 enthält, gemessen gegen die Kompensationslösung (s. S. 30). Filter S_{43}, Schichtdicke 30 mm.

mg NH_3		Extinktionskoeffizient = neg. Logarithmus d. Durchlässigkeitswertes = ε	
0,02	0,22	0,07	0,88
0,04	0,24	0,16	1,07
0,06	0,26	0,23	1,04
0,08	0,28	0,27	1,14
0,1	0,3	0,4	1,15
0,12	0,32	0,52	1,28
0,14	0,34	0,56	1,36
0,16	0,36	0,64	1,43
0,18	0,38	0,73	1,48
0,2	0,4	0,86	1,61

Tabelle VII.

Die Ergebnisse der Aminosäurenbestimmung in Honigen,

10 mm Schichtdicke, S_{43} als Filter.

Honig-Nr.	D in %	E = neg. log. D	Amino-Stickstoff in %
1834	67	0,174	0,0027
1820	65	0,187	0,0029
1900	57,5	0,240	0,0038
1907	39,8	0,400	0,0062
1603	28,8	0,541	0,0084

Tabelle VIIa.

Eichtabelle der Extinktionskoeffizienten einer mit einer 1%igen Ninhydrinlösung versetzten Asparaginsäurelösung, die in 100 ccm steigende Mengen (von 0,2 bis 2 mg) Aminosäurenstickstoff enthält. Filter S_{43}, Schichtdicke 10 mm.

mg Aminosäurestickstoff	Extinktionskoeffizient ε
0,2	0,12
0,4	0,25
0,6	—
0,8	0,61
1,0	0,65
1,2	0,86
1,4	—
1,6	0,90
1,8	1,22
2,0	1,29

Tabelle VIII.

Chromatogramme der Blatt- und Blütenfarbstoffe der Honige im ultravioletten Licht beobachtet.

	Honig Nr. 1834	Honig Nr. 1788
50 mm Zucker-schicht	50 mm violett	Zucker-schicht 50 mm	50 mm violett
$CaCo_3$-Schicht 50 mm	20 mm violett 10 mm gelbfluoreszier. 20 mm violett	$CaCO_3$-Schicht 50 mm	20 mm violett 15 mm gelbfluoresz. 15 mm violett
Al_2O_3-Schicht 50 mm	5 mm gelboran. 10 mm hellgelbfluoresz. 35 mm violett	Al_2O_3-Schicht 50 mm	3 mm hellgelbfluoresz. 7 mm schmutzigblau 10 mm gelb fluoresz. 30 mm violett
	Honig Nr. 1612	**Honig Nr. 1640**
Zucker-Schicht 50 mm	50 mm schmutzig rosa	Zucker-Schicht 50 mm	50 mm schwach rosa bis violett
$CaCO_3$-Schicht 50 mm	30 mm violett 20 mm gelb fluoresz. 10 mm violett	$CaCO_3$-Schicht 50 mm	25 mm violett 20 mm gelb fluoresz. 5 mm hellblau fluoresz.
Al_2O_3-Schicht 50 mm	5 mm gelb fluoresz. 10 mm blau (schmutzig) 10 mm gelb fluoresz. 10 mm orange 15 mm violett	Al_2O_3-Schicht 50 mm	5 mm hellgelb fluoresz. 8 mm blau (schmutzig) 7 mm hellgelb fluoresz. 30 mm violett

Honig Nr. 1613		Honig Nr. 1907	
Zucker-Schicht 50 mm	50 mm schmutzig rosa bis violett	Zucker-Schicht 50 mm	50 mm violett
$CaCO_3$-Schicht 50 mm	20 mm violett 10 mm gelb fluoresz. 10 mm hellgelb fluoresz. 10 mm violett	$CaCO_3$-Schicht 50 mm	15 mm violett 25 mm hellgelb fluoresz. 10 mm hellblau fluoresz.
Al_2O_3-Schicht 50 mm	4 mm hellgelb fluoresz. 8 mm blau (schmutzig) 3 mm hellgelb fluoresz. 15 mm orange 30 mm violett	Al_2O_3-Schicht 50 mm	8 mm hellgelb fluoresz. 17 mm blau (schmutzig) 10 mm gelb fluoresz. 25 mm violett

Tabelle IX.

Honig Nr. 1588	Honig Nr. 1856
10 mm braun	12 mm braungelb
20 mm lila	18 mm violett
20 mm schmutziglila	10 mm braungelb
8 mm gelbbraun	20 mm dunkellila
22 mm weißgelb fluoresz.	15 mm schmutzig hell-lila
5 mm braun	30 mm dunkellila
20 mm hell-lila	45 mm violett
20 mm dunkellila	
25 mm violett	

Honig Nr. 1612	Standardmelanoidinlösng. (10 Tropfen einer 0,4%igen Standardmelanoidinlösng. in 10 ccm Wasser).
12 mm schmutzig braun	30 mm rotbraun
18 mm lila	25 mm schmutzig violett
30 mm weißgelb fluoresz.	10 mm gelbbraun
35 mm hell-lila	25 mm schmutzig violett
55 mm dunkellila	45 mm violett
	15 mm lila

Chromatogramme von Honiglösungen im ultravioletten Lichte beobachtet.
Adsorptionsschicht von 150 mm Al_2O_3.

Honig Nr. 1768	Honig Nr. 1640	Honig Nr. 1613
10 mm schmutzig braun	15 mm schmutzig braun	8 mm braun
125 mm violett	50 mm violett	12 mm gelbbraun
15 mm dunkellila	10 mm braun	10 mm lila
	10 mm schmutzig braun	25 mm gelbweiß fluoresz.
	30 mm violett	95 mm lila
	4 mm gelbgrün (leicht fluoresz.)	
	21 mm weißgelb fluoresz.	
	10 mm lila	

Honig Nr. 1828	Honig Nr. 1820	Honig Nr. 1598
5 mm schmutzig gelbbraun	8 mm grünlich-braun	8 mm grünlich braun
10 mm lila	12 mm lila	15 mm hell-lila
15 mm dunkellila	30 mm violett	27 mm lila
20 mm gelblich fluoresz.	30 mm hell-lila	30 mm weißgelb fluoresz.
10 mm hell-lila	60 mm dunkellila bis violett	30 mm hell-lila
25 mm dunkellila	10 mm hell-lila	49 mm dunkellila
10 mm hell-lila		
55 mm violettlila		

Honig Nr. 1900	Honig Nr. 1587
10 mm schmutzig hellviolett	5 mm schmutzig braun-grün
15 mm schmutzig braun	15 mm grünbraun
5 mm dunkelviolett	10 mm schmutzig hell-lila
120 mm violett	15 mm dunkellila
	20 mm schmutzig gelb
	5 mm gelblich fluoresz.
	20 mm braun
	10 mm hell-lila
	50 mm lila

Honig Nr. 1834

8 mm schmutzig grünbraun
20 mm hell-lila
22 mm hellviolett
15 mm lila
20 mm dunkellila bis violett
25 mm lila
35 mm schmutzig violett
5 mm blau fluoreszierend

Honig Nr. 4158 (1911)

5 mm schmutzig lila
15 mm violett
20 mm hell-lila
10 mm gelblichweis fluoreszierend
20 mm dunkellila
80 mm violett

Tabelle X.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 50%igen Fructoselösung.

(Sektorstellung 5% Lichtdurchlassung).

Wellenlänge in Å	log ε	Schichtdicke in cm
2290	+0,514	10,0
2370	+0,414	5,01
2480	+0,414	5,98
2560	+0,514	5,16
2680	+0,614	2,91
2860	+0,514	2,00
2960	+0,414	1,59
3020	+0,314	1,25
3040	+0,214	1,00
3060	+0,114	0,79
3110	+0,014	0,63
3160	—0,086	0,50
3200	—0,186	0,39
3230	—0,286	0,316
3360	—0,386	0,251
3580	—0,486	0,20
3760	—0,586	0,159
3860	—0,686	0,126

Maximum der Absorption von log ε = 0,605 bei einer Wellenlänge von λ = 2700 Å.

Tabelle XI.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 3,7 %igen Dextrinlösung.

(Sektorstellung 5 % Lichtdurchlaß).

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2360	+0,0143	10,0
2570	+0,0143	5,01
2610	+0,114	3,98
2630	+0,214	3,16
2840	+0,214	2,51
2880	+0,114	2,0
2930	+0,014	1,59
2960	—0,086	1,25
2980	—0,186	1,0
3020	—,0286	0,79
3060	—0,386	0,63
3120	—0,486	0,5
3190	—0,586	0,39
3260	—0.686	0,316
3330	—0,786	0,215
3490	—0,886	0,20

Maximum der Absorption von log ε = 0,384 bei einer Wellenlänge zwischen λ = 2700 und 2800 Å.

Tabelle XII.

Die Daten der maximalen Absorption des ultravioletten Lichtes der untersuchten Honiglösungen.

Honig-nummer	Konzentration der Lösungen in %	von log ε = ca.	Maximum der Absorption bei den Wellenlängen λ = ca. . . . . Å	
1603	3,0	0,454	2700	Blatthonige
1598	3,0	0,0345	2650	
1612	4,1	0,544	2650	
1588	1,5	0,094	2650	
1613	1,5	0,504	2675	
1587	4,8	0,644	2700	
1856	0,5	0,034	2850	Blütenhonige
1820	7,2	0,554	2550	
1768	5,0	0,184	2600	
1640	7,0	0,454	2600	
1834	10,25	0,044	2600	
1828	10,2	0,344	2600	
1900	3,0	0,234	2550	Zuckerfütterungshonig
4158*)	3,0	—	—	

*) Das Spektogramm des Zuckerfütterungshonig Nr. 4158 wies kein Absorptionsmaximum auf.

Tabelle XIIIa

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 3%igen Lösung des Honigs Nr. 1603.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2290	+0,114	10,0
2340	+0,014	5,01
2520	+0,014	3,98
2830	+0,014	3,16
2960	—0,086	2,51
3070	—0,186	2,0
3230	—0,286	1,59
3320	—0,386	1,25
3450	—0,486	1,0
3670	—0,586	0,79
3820	—0,686	0,63
3890	—0,786	0,50

Tabelle XIIIb.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 3%igen Lösung des Honigs Nr. 1598.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2320	+0,114	10,0
2380	+0,014	5,01
2570	+0,014	3,98
2830	—0,086	3,16
2980	—0,186	2,51
3110	—0,286	2,0
3240	—0,386	1,59
3430	—0,486	1,25
3510	—0,586	1,0
3620	—0,686	0,79
3830	—0,786	0,63

Tabelle XIIIc.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 4,1%igen Lösung des Honig Nr. 1612.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2340	+0,614	10,0
2360	+0,514	5,01
2380	+0,414	3,98
2560	+0,414	3,16
2820	+0,414	2,51
2930	+0,314	2,0
3020	+0,214	1,59
3120	+0,114	1,25
3250	+0,014	1,0
3400	—0,086	0,79
3600	—0,186	0,63
3750	—0,286	0,50
3800	—0,386	0,39
3960	—0,486	0,316

Tabelle XIIId.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 1,5%igen Lösung des Honigs Nr. 1588.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2400	+0,514	10,0
2440	+0,414	5,01
2470	+0,314	3,98
2550	+0,414	3,16
2590	+0,514	2,51
2700	+0,514	2,00
2790	+0,414	1,59
2990	+0,314	1,25
3110	+0,214	1,0
3220	+0,114	0,79
3340	+0,014	0,63
3470	—0,086	0,50
3570	—0,186	0,39
3710	—0,268	0,316
3860	—0,386	0,215
4030	—0,486	0,20

Tabelle XIIIe.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 1,5%igen Lösung des Honigs Nr. 1613.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2270	+0,714	10,0
2330	+0,614	5,01
2500	+0,614	3,98
2700	+0,614	3,16
2860	+0,514	2,51
2960	+0,414	2,0
3080	+0,314	1,59
3210	+0,214	1,25
3300	+0,114	1,0
3400	+0,014	0,79
3500	−0,086	0,63
3600	−0,186	0,50
3770	−0,286	0,39
3890	−0,386	0,316
4200	−0,486	0,215

Tabelle XIIIf.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 4,8%igen Lösung des Honigs Nr. 1587.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2280	+0,714	10,0
2330	+0,614	5,01
2400	+0,514	3,98
2490	+0,414	3,16
2600	+0,414	2,51
2870	+0,414	2,0
3050	+0,314	1,59
3170	+0,214	1,25
3280	+0,114	1,0
3460	+0,014	0,79
3740	−0,086	0,63
3940	−0,186	0,50

Tabelle XIIIg.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 0,5%igen Lösung des Honig Nr. 1856.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2380	—0,386	10,0
2410	—0,486	5,01
2470	—0,486	3,98
2500	—0,386	3,16
2540	—0,286	2,91
2600	—0,186	2,00
2680	—0,086	1,59
2770	+0,014	1,25
2890	+0,014	1,00
2940	—0,086	0,79
2980	—0,186	0,63
3000	—0,286	0,50
3020	—0,386	0,39
3040	—0,486	0,316
3050	—0,586	0,251
3070	—0,686	0,20
3090	—0,786	0,159
3150	—0,886	0,126

Tabelle XIIIh.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 7,2%igen Lösung des Honigs Nr. 1820.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2290	+0,214	10,0
2300	+0,114	5,01
2350	+0,014	3,98
2500	+0,014	3,16
2670	+0,014	2,51
2770	—0,086	2,0
2830	—0,186	1,59
2910	—0,286	1,25
3010	—0,386	1,0
3140	—0,486	0,79
3280	—0,586	0,63
3520	—0,686	0,50
3760	—0,786	0,39
3870	—0,886	0,316

Tabelle XIIIi.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 5%igen Lösung des Honigs Nr. 1768.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2180	+0,214	10,0
2350	+0,114	5,01
2790	+0,114	3,98
2900	+0,014	2,91
2990	—0,086	2,00
3090	—0,186	1,59
3250	—0,286	1,25
3360	—0,386	1,00
3560	—0,486	0,79
3660	—0,586	0,63

Tabelle XIIIk.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 7%igen Lösung des Honigs Nr. 1640.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2320	+0,414	10,0
2330	+0,314	5,01
2480	+0,314	3,98
2680	+0,314	3,16
2800	+0,214	2,91
2880	+0,114	2,00
2930	+0,014	1,59
3030	—0,086	1,25
3230	—0,186	1,00
3370	—0,286	0,79
3530	—0,386	0,63
3720	—0,486	0,50
3940	—0,586	0,39

Tabelle XIIII.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 10,25%igen Lösung des Honigs Nr. 1834.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2310	+0,714	10,0
2340	+0,614	5,01
2370	+0,514	3,98
2460	+0,514	3,16
2640	+0,514	2,91
2710	+0,414	2,00
2840	+0,314	1,59
2900	+0,214	1,25
3030	+0,114	1,00
3130	+0,014	0,79
3250	—0,086	0,63
3400	—0,186	0,50
3600	—0,286	0,39
3800	—0,386	0,316
3980	—0,486	0,251

Tabelle XIIIm.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 10,24%igen Lösung des Honigs Nr. 1828.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2360	+0,414	10,0
2560	+0,414	5,01
2660	+0,414	3,98
2780	+0,314	3,16
3000	+0,214	2,91
3040	+0,114	2.00
3140	+0,014	1,59
3270	—0,086	1,25
3510	—0,186	1,00
3640	—0,286	0,79
3960	—0,386	0,63
4140	—0,486	0,50

Tabelle XIIIn.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 3%igen Lösung des Honigs Nr. 1900.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2650	+0,314	10,0
2760	+0,214	5,01
2890	+0,114	3,98
3080	+0,014	3,16
3130	—0,086	2,91
3220	—0,186	2,00
3440	—0,286	1,59
3520	—0,386	1,25
3580	—0,486	1,00
3820	—0,586	0,79

Tabelle XIIIo.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 3%igen Lösung des Honigs Nr. 4158 (1911).

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2300	+0,314	10,0
2340	+0,214	5,01
2480	+0,214	3,98
2600	+0,214	3,16
2750	+0,114	2,91
2910	+0,014	2,00
3000	—0,086	1,59
3200	—0,186	1,25
3270	—0,286	1,00
3460	—0,386	0,79
3630	—0,486	0,63
3730	—0,586	0,50

Tabelle XIVa.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 0,02%igen Standardmelanoidinlösung.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2300	+0,014	10,0
2440	—0,086	5,01
2680	—0,086	3,98
3110	—0,086	3,16
3370	—0,186	2,91
3600	—0,286	2,00
3680	—0,386	1,59
3820	—0,486	1,25
4050	—0,586	1,00

Absorptionsmaximum von log ε = 0,046 bei einer Wellenlänge von λ = ca. 2900 Å.

Tabelle XIVb.

Daten der spektrographischen Bestimmung eines Bienenbrotextraktes. (1 g Bienenbrot wurden in 100 ccm Wasser 24 Stunden kalt extrahiert).

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2270	+0,514	10,0
2290	+0,414	5,01
2330	+0,314	3,98
2460	+0,314	3,16
2590	+0,414	2,91
2730	+0,314	2,00
2800	+0,214	1,59
2820	+0,114	1,25
2870	+0,014	1,00
2970	—0,086	0,79
3240	—0,186	0,63
3360	—0,286	0,50
3470	—0,286	0,39
3580	—0,386	0,316
3660	—0,486	0,251
3870	—0,586	0,20

Tabelle XVa.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 20%igen Lösung des Blatt-Honigs Nr. 1613, die mit Kohle entfärbt wurde.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2840	+0,214	10,0
2940	+0,114	5,01
3050	+0,014	3,98
3130	—0,086	3,16
3330	—0,186	2,91
3390	—0,286	2,00
3470	—0,386	1,59
3580	—0,486	1,25
3600	—0,586	1,00
3730	—0,686	0,79
3820	—0,786	0,63
4030	—0,886	0,50

Kein Absorptionsmaximum.

Tabelle XVb.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 1,5%igen Lösung des Blatthonigs Nr. 1613, die mit Kohle entfärbt und mit 10 Tropfen einer 0,4%igen Standardmelanoidinlösung nachgefärbt wurde.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2330	+0,214	10,0
2680	+0,214	5,01
2900	+0,114	3,98
3020	+0,114	3,16
3160	+0,114	2,91
3330	+0,014	2,00
3410	—0,086	1,59
3580	—0,186	1,00
3740	—0,286	0,79
3930	—0,386	0,63
4120	—0,486	0,50

Absorptionsmaximum von log $\varepsilon = 0{,}254$ bei einer Wellenlänge von $\lambda =$ ca. 2500 Å.

Tabelle XVc.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 20%igen Lösung des Blatthonigs Nr. 1603, die mit Kohle entfärbt wurde.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2330	+0,614	10,0
2350	+0,514	5,01
2360	+0,414	3,98
2380	+0,314	3,16
2440	+0,214	2,91
2500	+0,114	2,00
2550	+0,014	1,59
2700	—0,086	1,25
2820	—0,186	1,00
2930	—0,286	0,79
3000	—0,386	0,63
3130	—0,486	0,50
3260	—0,586	0,39
3330	—0,686	0,316
3370	—0,786	0,251
3460	—0,886	0,20

Kein Absorptionsmaximum.

Tabelle XVd.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 20%igen Lösung des Blatthonigs Nr. 1603, die mit Kohle entfärbt und mit Aluminiumoxyd geklärt wurde.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2360	+0,414	10,0
2410	+0,314	5,01
2460	+0,214	3,98
2550	+0,114	3,16
2670	+0,014	2,91
2810	—0,086	2,00
2930	—0,186	1,59
3060	—0,286	1,25
3160	—0,386	1,00
3250	—0,486	0,79
3380	—0,586	0,63
3420	—0,686	0,50
3470	—0,786	0,39
3570	—0,886	0,316

Kein Absorptionsmaximum.

Tabelle XVe.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 20%igen Lösung des Blütenhonigs Nr. 1828, die mit Kohle entfärbt wurde.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2310	+0,214	10,0
2320	+0,114	5,01
2330	+0,014	3,98
2370	—0,086	3,16
2530	—0,086	2,91
2630	+0,014	2,00
2730	—0,086	1,59
2800	—0,186	1,25
2850	—0,286	1,00
2960	—0,386	0,79
3110	—0,486	0,63
3370	—0,586	0,50
3440	—0,686	0,39
3580	—0,786	0,316
3900	—0,886	0,351

Absorptionsmaximum von log ε = 0,004 bei einer Wellenlänge von λ = ca. 2615 Å.

Tabelle XVf.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 10,2%igen Lösung des Blütenhonigs Nr. 1828, die mit Kohle entfärbt und mit 10 Tropfen einer 0,4%igen Standardmelanoidinlösung nachgefärbt wurde.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2480	+0,014	10,0
2750	+0,014	5,01
2920	—0,086	3,98
3070	—0,186	3,16
3300	—0,286	2,91
3460	—0,386	2,00
3680	—0,486	1,59
3840	—0,586	1,25

Absorptionsmaximum von log ε = 0,054 bei einer Wellenlänge von λ = ca. 2650 Å.

Tabelle XVIa.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 20%igen Standardsiruplösung, die mit Kohle entfärbt wurde.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2310	+0,114	10,0
2500	+0,114	5,01
2610	+0,214	3,98
2830	+0,214	3,16
2880	+0,114	2,91
2930	+0,014	2,00
2950	—0,086	1,59
3000	—0,186	1,25
3020	—0,286	1,00
3060	—0,386	0.79
3130	—0,486	0,63
3270	—0,586	0,50
3400	—0,686	0,39
3560	—0,786	0,316
3770	—0,886	0,251

Absorptionsmaximum von log ε = 0,284 bei einer Wellenlänge von λ = ca. 2700 Å.

Tabelle XVIb.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 2,5%igen Standardsiruplösung, die mit Kohle entfärbt und mit 10 Tropfen einer 0,4%igen Standardmelanoidinlösung nachgefärbt wurde.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2500	—0,086	10,0
2630	+0,014	5,01
2790	+0,014	3,98
2970	—0,086	3,16
3210	—0,186	2,91
3330	—0,286	2,00
3440	—0,386	1,59
3530	—0,486	1,25
3650	—0,586	1,00
3750	—0,686	0,79

Absorptionsmaximum von log ε = 0,034 bei einer Wellenlänge von λ = ca. 2700 Å.

Tabelle XVIc.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 5%igen Standardsiruplösung, die mit Kohle entfärbt und mit 10 Tropfen einer 0,4%igen Standardmelanoidinlösung nachgefärbt wurde.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2770	+0,214	10,0
2870	+0,314	5,01
3030	+0,314	3,98
3150	+0,214	3,16
3200	+0,114	2,91
3250	+0,014	2,00
3310	−0,086	1,59
3510	−0,186	1,25
3700	−0,286	1,00
3830	−0,386	0,79

Absorptionsmaximum von log ε = 0,344 bei einer Wellenlänge von λ = ca. 2950 Å.

Tabelle XVId.

Daten der spektrographischen Bestimmung einer 10%igen Standardsiruplösung, die mit Kohle entfärbt und mit 10 Tropfen einer 0,4%igen Standardmelanoidinlösung nachgefärbt wurde.

Wellenlänge in Å	log. ε	Schichtdicke in cm
2280	+0,114	10,0
2660	+0,114	5,01
2740	+0,214	3,98
2830	+0,114	3,16
2870	+0,014	2,91
2930	−0,086	2,00
3040	−0,186	1,59
3270	−0,286	1,25
3400	−0,386	1,00
3530	−0,486	0,79
3820	−0,586	0,63
4150	−0,686	0,50

Absorptionsmaximum von log ε = 0,214 bei einer Wellenlänge von λ = etwa 2750 Å.

Lebenslauf.

Am 18. 6. 1913 bin ich zu Beilngries als Sohn der Kaufmannseheleute Anton und Frieda Brand, geb. Kohl geboren. In meinem Geburtsort besuchte ich vier Klassen der Volkshauptschule und anschließend daran 9 Klassen des Human. Neuen Gymnasiums in Regensburg, das ich Ostern 1932 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach einjähriger Tätigkeit als Kaufmann in meinem väterlichen Betrieb, begann ich meine pharmazeutische Lehre in der Stadtapotheke zu Berching und besuchte nach zweijähriger Lehrzeit und bestandenem pharmazeutischen Vorexamen die Universität Erlangen, an der ich nach sechssemestrigem pharmazeutischen Studium im Juli 1938 meine pharmazeutische Prüfung ablegte. Während meines pharmazeutischen Studiums studierte ich Volkswirtschaft, bestand im September 1939 die Diplomprüfung für Volkswirte und promovierte in den wirtschaftlichen Staatswissenschaften im Februar 1940 zum Dr. rer. pol. Im Anschluß an mein pharmazeutisches Staatsexamen begann ich mit der Ausarbeitung der vorliegenden naturwissenschaftlichen Dissertation.